UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH
FACULTE DES SCIENCES DHAR MEHRAZ FES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

LICENCE - SCIENCES DE LA MATIERE CHIMIE

SMC-S4

COURS DE

MECANIQUE QUANTIQUE

(Complément de Physique)

Professeur Abdelali Daoudi

Faculté des Sciences Dhar Mehraz
Equipe de chimie quantique et modélisation moléculaire
B.P 1796 Atlas Fès - Maroc
adaoudi_ma@yahoo.fr

EDITION 2005–2006

Table des Matières

Chapitre III : Théorie du Moment Cinétique

Chapitre IV : Systèmes quantiques simples

Chapitre I

Introduction aux concepts fondamentaux de la mécanique quantique

I- Rappel succinct des théories de la physique classique

Avant la naissance de la physique quantique vers le début du 20ème siècle, la physique classique distinguait deux catégories d'objets, les corpuscules d'une part et les ondes d'autre part :

- les corpuscules sont des entités matérielles discrètes et localisables dans l'espace à tout instant; ils sont régis par les lois classiques de la mécanique newtonienne (1687).
- les ondes sont des phénomènes continus, non localisables et occupent tout l'espace à tout instant ; elles sont décrites par la théorie des ondes électromagnétiques de Maxwell (1867).

I-1° Mécanique newtonienne

En mécanique classique, le mouvement d'un point matériel de masse m se déplaçant avec une vitesse $\vec{v}$ sous l'action d'une force $\vec{F}$ est régi par la seconde loi de Newton $\vec{F} = m\vec{\gamma}$. En terme de la quantité de mouvement (ou impulsion) $\vec{p} = m\vec{v}$ ou bien en terme de l'énergie potentielle V(x,y,z), la loi fondamentale de la mécanique classique peut s'écrire sous les deux formes suivantes :

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \qquad\qquad \vec{F} = -\vec{\nabla}V = \begin{pmatrix} \partial V/\partial x \\ \partial V/\partial y \\ \partial V/\partial z \end{pmatrix}$$

Dans le cas où $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$, on dit que la force dérive d'un potentiel et la relation n'étant valable que dans le cas d'un système conservatif, c'est-à-dire un système pour lequel son énergie totale $E = T + V$ (somme des énergies cinétique T et potentielle V) reste constante dans le temps. (somme des énergies cinétique T et potentielle V) reste constante dans le temps.

Lors des applications de la mécanique classique, on suppose toujours que la masse m du point matériel demeure constante quelque soit la vitesse $\vec{v}$ avec laquelle elle se déplace. Lors des applications de cette mécanique, les succès ne sont obtenus que dans le cas des corps macroscopiques ayant des grandes masses et des vitesses relativement petites. Or, pour des corps ayant des petites masses se déplaçant avec des vitesses relativement grandes, cette mécanique cesse d'être applicable et en alternative on fait appel soit à la mécanique relativiste d'Einstein soit à la mécanique quantique.

I-2° Mécanique relativiste d'Einstein

En 1905, Einstein pose les bases de la théorie de la relativité restreinte qui a été développée indépendamment de la mécanique quantique. Il montre que la masse d'un corps en mouvement varie avec sa vitesse de déplacement. Si m_0 est la masse de la particule au repos, alors sa masse m lorsqu'il acquiert une vitesse v relativement grande est :

$$m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

La masse m du corps augmente avec la vitesse v et tend vers l'infini lorsque v tend vers la vitesse c de la lumière ($3x10^8$ *m/s*). On doit donc admettre que c est la limite supérieure assignée à la vitesse v de tout corps ($v \leq c$), c'est-à-dire qu'aucun objet matériel en mouvement ne peut dépasser la célérité c de la lumière. Dans le cas d'un photon qui se déplace dans le vide à la vitesse $v = c$, sa masse au repos $m_0 = m(1 - v^2/c^2)^{1/2}$ est nulle.

Selon la théorie de la relativité, il existe une équivalence entre la masse et l'énergie qui se traduit par la célèbre relation :

$$E = mc^2$$

qui veut dire que toute masse m se déplaçant à la vitesse de la lumière se transforme en énergie et vice versa. Remplaçons m par sa relation :

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

et portons l'expression de l'énergie au carré, on obtient :

$$E^2 = \frac{m_0^2 c^4}{1 - v^2/c^2}$$

Pour une particule matérielle se déplaçant à une vitesse v assez limitée, $(v/c)^2 \langle\langle 1$, on peut effectuer le développement approché suivant :

$$E^2 = m_0^2 c^4 \left(1 \ + \ \frac{v^2}{c^2}\right)$$

Sachant que $p = m_0 v$, l'équation précédente conduit à la célèbre relation de l'énergie relativiste :

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$$

où encore :

$$E \ = \ \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \ = \ m_0 c^2 \left[1 \ + \ \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2\right]^{1/2}$$

Pour trouver l'origine du terme d'énergie relativiste, effectuons un développement limité de E en puissance de (p/m_0c). On obtient :

$$E = m_0 c^2 \left(1 \ + \ \frac{p^2}{2m_0^2 c^2} \ - \ \frac{p^4}{8m_0^4 c^4}\right)$$

ou encore :

$$E = m_0 c^2 \ + \ \frac{p^2}{2m_0} \ - \ \frac{p^4}{8m_0^3 c^2}$$

On voit que l'énergie d'une particule relativiste se compose, en plus de l'énergie au repos $(m_0 c^2)$ et de l'énergie cinétique non–relativiste $(p^2/2m_0)$, d'un terme supplémentaire $(-p^4/8m_0^3 c^2)$ due à la variation relativiste de la masse avec la vitesse.

Selon la théorie de la relativité, toute force $\vec{F}$ à laquelle est soumis un corps doit également varier avec la masse. En effet :

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d(m\vec{v})}{dt} \ = \ m\frac{d\vec{v}}{dt} + v\frac{dm}{dt} \ = \ m\vec{\gamma} + v\frac{dm}{dt}$$

Aux faibles vitesses ($v << c$), lorsque les variations de la masse sont négligeables ($dm/dt \approx 0$), on retrouve la formulation habituelle $\vec{F} = m\vec{\gamma}$. Ainsi, la relation $\vec{F} = m\vec{\gamma}$ ne s'applique qu'aux objets non relativistes.

I-3° Théorie des ondes électromagnétiques de Maxwell

En toute généralité, les ondes électromagnétiques peuvent être émises par diverses sources: soleil, corps chauffés, corps incandescents, tubes à décharge, … Ces ondes comprennent en toute généralité les rayons γ, les rayons X, l'ultraviolet, l'infrarouge et les ondes radios. La lumière n'est autre qu'une onde électromagnétique qui lorsqu'elle se propage dans le vide, elle acquiert une vitesse limite c = $3\text{x}10^8$ *m/s*.

Selon la théorie de Maxwell, une onde se propageant dans l'espace (x,y,z) et dans le temps (t) obéit à l'équation d'onde suivante :

$$\Delta\Psi - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} = 0$$

avec :

- $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$: le Laplacien,
- $\Psi(x,y,z,t)$: l'amplitude ou fonction d'onde,
- v : la vitesse de propagation de l'onde (v=c dans le vide).

Les caractéristiques de l'onde sont bien définies, si l'on connaît :

- sa longueur d'onde $\lambda = v/\nu$ ou sa pulsation $\omega = 2\pi\nu$,
- son intensité $I = |\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$, avec Ψ^* le conjugué de Ψ.

Si l'onde est supposée monochromatique, c'est-à-dire se propageant dans une seule direction (par exemple x), l'équation d'onde devient simplement :

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial t^2} = 0$$

Dans le cas d'une onde stationnaire, la fonction $\Psi(x,t)$ peut se mettre sous la forme de produit de deux fonctions indépendantes :

$$\Psi(x,t) = \Phi(x)\,T(t)$$

Le remplacement de ce produit dans l'équation et la division par ΦT conduit à :

$$\frac{v^2}{\Phi(x)}\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{1}{T(t)}\frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$$

Le membre de gauche de cette relation ne contient que la variable d'espace (x) et celui de droite ne contient que la variable temps (t). La seule et unique façon d'égaler ces deux expressions différentielles est de les considérer chacune comme constante. Si cette constante commune est désignée par $-\omega^2$, nous obtenons deux équations différentielles indépendantes :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2}\Phi = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2\Phi}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\Phi = 0$$

$$\frac{d^2T}{dt^2} + \omega^2 T = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d^2T}{dt^2} + (2\pi\nu)^2 T = 0$$

Leurs solutions générales sont de la forme :

$$\Phi(x) = A_1 e^{i\frac{2\pi x}{\lambda}} + A_2 e^{-i\frac{2\pi x}{\lambda}}$$
$$T(t) = B_1 e^{i2\pi\nu t} + B_2 e^{-i2\pi\nu t}$$

où A_1, A_2, B_1 et B_2 sont des constantes arbitraires qui se déterminent à partir des conditions initiales et des conditions aux limites pour les variables x et t. Si l'onde est supposée se propager dans la direction x positive (coefficient $A_2 = 0$) et que son amplitude s'annule à $t \to \infty$ (coefficient $B_1 = 0$), alors les fonctions spatiale et temporelle s'écrivent :

$$\Phi(x) = A_1 e^{i\frac{2\pi x}{\lambda}} \qquad T(t) = B_2 e^{-i2\pi\nu t}$$

Dans ces conditions, l'amplitude de l'onde $\Psi(x,t)$ devient :

$$\Psi(x,t) = C\, e^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)} \quad \text{ou} \quad \Psi(x,t) = \Phi(x)\, e^{-i2\pi\,\nu t}$$

La fonction $\Phi(x)$ est solution de l'équation spatiale :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Phi = 0$$

qui décrit le phénomène de propagation de l'onde stationnaire dans l'unique direction x. Si l'on suppose maintenant que l'onde se propage dans toutes les directions (x,y,z), le même raisonnement précédent conduit à l'équation stationnaire suivante :

$$\Delta\Phi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Phi = 0$$

avec Δ étant le Laplacien et $\Phi(x,y,z)$ l'amplitude de l'onde. Dans la théorie de Maxwell, l'énergie E d'une onde électromagnétique est supposée seulement proportionnelle à son intensité I :

$$E = k\, I$$

avec

$$I = \Phi^*\Phi = \left(A_1 e^{i\frac{2\pi x}{\lambda}}\right)^*\left(A_1 e^{i\frac{2\pi x}{\lambda}}\right) = A_1^* A_1 = |A_1|^2$$

L'énergie E ne dépend donc que de l'intensité I de l'onde, elle est indépendante de sa fréquence ν ou de sa longueur d'onde λ, par suite elle est continue.

I-4° Insuffisances des théories de la physique classique

La physique classique ne trouve son succès que lorsque l'on applique aux objets macroscopiques. Cependant, dans le cas des objets microscopiques (atomes, molécules, ou encore des objets plus petits appelés particules élémentaires) doués de petites masses ou de grandes vitesses, l'application de cette physique se heurte à des difficultés insurmontables. La contestation la plus remarquable à relever est que cette physique prévoit que l'énergie de la matière, l'énergie du rayonnement et l'énergie d'échange rayonnement–matière sont continues :

$$E_{classique} = \text{continue}$$

Or, en réalité ces énergies sont discontinues, elles ne prennent que certaines valeurs permises.

Le cas le plus illustratif de l'insuffisance de la physique classique est l'étude de la stabilité des édifices atomiques ou moléculaires. Si les lois de cette physique s'appliquaient à un électron gravitant autour d'un noyau, celui-ci devrait émettre continuellement des ondes électromagnétiques en perdant de l'énergie. Ainsi, l'électron rayonnant de l'énergie tomberait sur le noyau et l'atome serait instable. Parmi les célèbres expériences qui ont mis la physique classique en échec, on cite :

- le rayonnement du corps noir,
- l'effet photoélectrique,
- le spectre de raies atomiques

Ces trois expériences ont permis une révision radicale de la physique classique de l'époque pour l'établissement d'une nouvelle théorie de la physique dénommée "physique quantique" ou "mécanique quantique". La mécanique quantique est la théorie qui décrit le monde microscopique à l'échelle des atomes, des molécules et des particules élémentaires. Comme toute nouvelle théorie, la mécanique quantique repose sur un certain nombre d'hypothèses et principes.

II- Hypothèses et principes fondamentaux de la mécanique quantique

II-1° Hypothèse de Planck - Rayonnement du corps noir (1900)

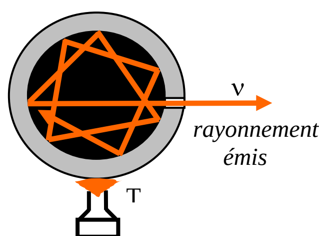
Par définition, un corps noir est un corps capable d'absorber tout rayonnement reçu quelque soit sa fréquence ν, et inversement il restitue le même rayonnement par émission. Pour interpréter l'expérience du rayonnement de ce corps, impossible à résoudre par les théories classiques, Planck stipule l'hypothèse suivante :

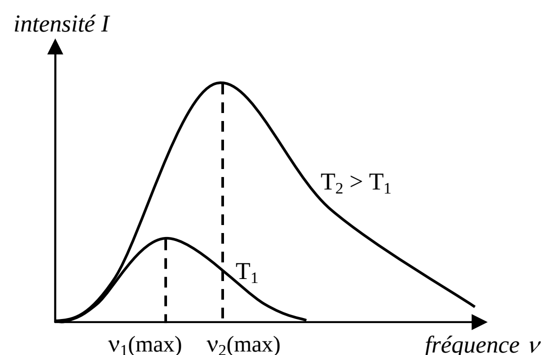
> Les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement ne peuvent s'effectuer que par quantités discrètes appelées quanta d'énergie :
> $$E = h\nu$$

où h est une constante de proportionnalité universelle appelée constante de Planck, elle vaut 6.6262×10^{-34} J.s.

Expérience de rayonnement du corps noir

Il est bien connu qu'un corps solide porté à une certaine température émet de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique de fréquence ν spécifique. Le modèle idéal d'un corps noir consiste à prendre une enceinte sphérique couverte à l'intérieur d'une couche assez épaisse de noir et menée d'un petit orifice laissant échapper la radiation à mesurer :





Les caractéristiques du spectre émis par un corps solide dépendent de la température. Lorsque la température T s'élève, la fréquence ν de la radiation mesurée augmente et l'on passe d'une radiation rouge à une radiation jaune puis blanche. A une température donnée, l'intensité de la radiation émise croît au départ, elle passe par un maximum puis elle décroît en fonction de la fréquence.

Les lois classiques connues de l'électromagnétisme et de la thermodynamique n'ont pas pu expliquer les propriétés du spectre du corps noir. Selon ces lois, les échanges d'énergie à l'intérieur d'un corps s'effectuent de manière continue et proportionnelle à la température T :

$$E_f - E_i = kT$$

E_i : énergie de l'état initial avant absorption de l'énergie thermique,
E_f : énergie de l'état final après absorption de cette énergie,
k : constante de Boltzmann valant 1.3807×10^{-23} J/K.

Ainsi, le corps dans un état final (E_f) revient à l'état initial (E_i) en rayonnant de l'énergie. Cette énergie rayonnée selon les lois classiques augmente indéfiniment avec la température et que le spectre émis est continu (toutes les fréquences devraient être représentées dans le spectre). Cette prévision classique se trouve alors en complet désaccord avec les résultats expérimentaux puisque le spectre d'émission d'un corps solide était formé de raies distinctes (spectre discontinu). Ces contradictions ont incité à une révision en profondeur les théories classiques de l'époque.

Grâce aux travaux de Planck, ces contradictions ont été résolues et une nouvelle théorie est née en 1900. Il montre que l'état final d'un corps ne peut avoir n'importe quelle énergie, mais que cette énergie doit avoir des valeurs déterminées non pas en fonction de la température mais en fonction de la fréquence ν émise selon la relation :

$$E_f - E_i = h\nu$$

En d'autre terme, un corps ne peut absorber ou émettre de l'énergie que par quantités discrètes hν appelées quanta. Ainsi, Planck introduit pour la première fois la notion de quantification de l'énergie qui a ouvert la voie vers l'établissement d'une nouvelle mécanique.

II-2° Hypothèse d'Einstein - Effet photoélectrique (1905)

L'effet photoélectrique a été découvert en premier par Hertz en 1887 et aucune théorie de la physique classique de l'époque n'a permis de l'expliquer. Le phénomène de l'effet photoélectrique consiste en l'aptitude d'une lumière incidente à arracher des électrons d'une surface métallique. Pour explique ce phénomène, Einstein émis l'hypothèse suivante :

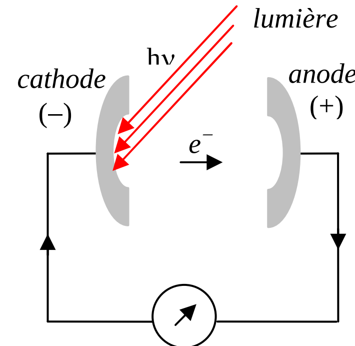
La lumière est constituée d'un flux de particules d'énergie hν appelées photons.

Par cette hypothèse, Einstein montre clairement l'aspect corpusculaire de la lumière (ou de toute onde électromagnétique en générale) et que l'énergie de la lumière est quantifiée. En percutant les électrons de la surface métallique, sous l'effet des chocs, les photons ayant une énergie hν suffisante arrachent les électrons de cette surface.

Expérience de l'effet photoélectrique :

Il est bien connu que les métaux sont conducteurs et présentent à la surface des électrons de nature très mobiles. Un électron ne peut être éjecté du métal que s'il reçoit d'une façon ou d'une autre une certaine énergie suffisante puisque cet électron est lié aux noyaux constituants le solide.

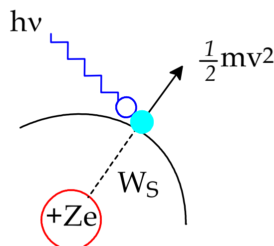
Le principe de l'expérience de l'effet photoélectrique est illustré par le dispositif simple ci-contre. La surface métallique est considérée comme une cathode recevant une lumière et une anode est disposée pour recueillir les électrons. Pour mesurer l'aptitude du métal à injecter des électrons, un courant électrique et une différence de potentiel entre les deux électrodes sont mesurés. L'expérience a montré que l'effet photoélectrique ne se produit que lorsque la fréquence de la lumière incidente ν est supérieure à une certaine valeur limite dite fréquence–seuil ν_S :

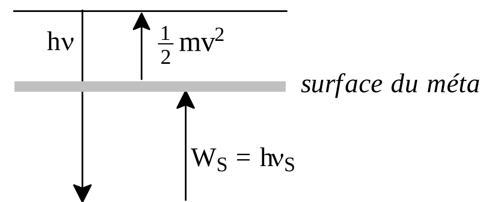


si $\nu > \nu_S$ l'effet se produisant spontanément
si $\nu < \nu_S$ l'effet ne se produisant pas

L'extraction des électrons ne dépend donc que de la fréquence de la lumière et non de son intensité. La théorie classique de la lumière se trouve incapable d'expliquer l'effet photoélectrique puisque l'énergie d'une onde lumineuse est supposée seulement proportionnelle à son intensité indépendamment de sa fréquence.

Devant ces difficultés de la physique classique, Einstein a pu expliquer l'effet photoélectrique à partir des collisions entre les photons d'énergie $h\nu$ et les électrons du métal. Les électrons sont liés au métal par une certaine énergie W_S, appelée énergie de sortie ou énergie de liaison. Cette énergie est nécessaire pour rompre la liaison qui maintient l'électron au métal. Après extraction, l'électron se trouve libre avec une énergie cinétique $\frac{1}{2} mv^2$.





A partir de la loi de conservation de l'énergie, on obtient l'équation dite équation d'Einstein pour l'effet photoélectrique :

$$h\nu = W_S + \frac{1}{2} mv^2$$

On peut donc identifier la fréquence–seuil observée expérimentalement par $\nu_S = W_S / h$. La fréquence ν_S dépend bien de la nature du métal, chaque métal possède une valeur de W_S caractéristique. D'où :

$$h(\nu - \nu_S) = \frac{1}{2} mv^2$$

Comme l'énergie cinétique est un terme positif, il est clair que le phénomène de l'effet photoélectrique ne peut se produire que si le métal reçoit assez d'énergie lumineuse $(h\nu > W_S)$, c'est-à-dire une lumière incidente de fréquence assez suffisante ($\nu > \nu_S$).

En résumé l'hypothèse d'Einstein, montre que la lumière ne manifeste pas uniquement l'aspect ondulatoire de propagation de son onde, mais également l'aspect corpusculaire photonique qui emmagasine son énergie hν. Il existe donc pour la lumière une sorte de dualité onde–corpuscule : le photon est à la fois onde et corpuscule.

II-3° Hypothèse de Louis de Broglie - Dualité onde–corpuscule (1924)

D'après Louis de Broglie, la dualité onde–corpuscule observée pour les photons n'est pas propre seulement à la lumière, mais également à toutes les particules de la physique. Il stipule que :

> A toute particule de masse m en mouvement avec une vitesse v est associée une onde de longueur d'onde :
> $$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Cette relation n'est qu'une généralisation de la relation Planck–Einstein, elle peut être retrouvée, dans le cas d'une onde lumineuse, à partir des relations suivantes :

$E = h\nu$ relation de Planck

$E = mc^2$ relation d'Einstein

L'égalité de ces deux relations, avec $\nu = c/\lambda$, conduit à :

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

La relation de Louis de Broglie est générale à toutes les particules (photons, électrons, atomes, molécules, etc.), c'est-à-dire à tout objet microscopique ayant de faibles masses et de grandes vitesses. Toute particule en mouvement manifeste les deux aspects : l'aspect ondulatoire et l'aspect corpusculaire, il y a donc une sorte de dualité onde–corpuscule.

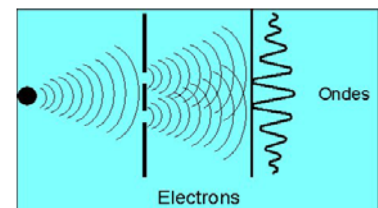
L'énergie d'une onde de longueur d'onde λ donnée par :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

montre que pour une particule donnée cette énergie est d'autant plus grande que la longueur d'onde associée est courte et inversement. Pour une énergie donnée, la longueur d'onde ($\lambda = h/mv$) est d'autant plus grande que la masse ou la vitesse de la particule est petite.

Expérience des fentes de Young

L'expérience des fentes de Young constitue une vérification expérimentale de l'hypothèse de Louis de Broglie dans le cas des électrons. Un faisceau d'électrons émis par une source est dirigé vers un écran en passant par deux fentes. On observe un motif d'interférence semblable aux franges d'interférence dans le cas de la lumière. L'observation de ces franges montre clairement l'aspect ondulatoire des électrons.



Pour résumer, les électrons se comportent comme des corpuscules dans le phénomène photoélectrique et comme des ondes dans l'expérience des fentes de Young, ce qui montre l'aspect dual de l'électron.

II-4° Hypothèse de Heisenberg - Principes d'incertitude (1925)

La mécanique classique permet de connaître à tout instant la position et la vitesse d'un objet mobile, c'est-à-dire connaître sa trajectoire. La mesure de l'une des deux grandeurs (position, vitesse) ne perturbe pas la mesure de l'autre. Ce principe en physique classique n'est valable que lorsqu'on a affaire à des objets macroscopiques. Cependant pour des objets microscopiques, ce principe cesse d'être valable. En effet, à l'échelle microscopique des expériences ont montré que la mesure d'une grandeur perturbe le système et entraîne à une incertitude à la mesure d'une autre grandeur. Ces imprécisions obéissent au principe d'incertitude de Heisenberg qui s'énonce de façon générale :

> On ne peut connaître simultanément et avec précision deux grandeurs physiques A et B incompatibles :
>
> $$\Delta A\, \Delta B \geq \hbar \qquad \text{avec} \qquad \hbar = h/2\pi$$

où ΔA et ΔB désignent respectivement les incertitudes sur les grandeurs A et B. Deux grandeurs physiques sont dites incompatibles lorsque la mesure de l'une perturbe la mesure de l'autre. D'après cette inégalité, on remarque que la mesure de A est d'autant plus précise (erreur ΔA petit) que B sera moins précise (erreur ΔB grand) et inversement. Une relation équivalente à la précédente est également proposée :

$$\delta A\, \delta B \geq \frac{\hbar}{2}$$

Dans ce cas, les déviations δA et δB sont les écarts moyennes définis par :

$$\begin{cases} \delta A = A - \langle A \rangle \\ \delta B = B - \langle B \rangle \end{cases}$$

ou les écarts quadratiques moyennes :

$$\begin{cases} \delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \\ \delta A = \sqrt{\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2} \end{cases}$$

avec :

$\langle A \rangle$: valeur moyenne de la mesure de A

$\langle A \rangle^2$: carré de $\langle A \rangle$

$\langle A^2 \rangle$: valeur moyenne de la mesure de A^2

Ces valeurs moyennes sont définies plus explicitement plus loin (*voir Chapitre II*).

Les grandeurs physiques incompatibles qui obéissent aux inégalités de Heisenberg, sont :

(position, impulsion)	$\rightarrow$	$\Delta x\, \Delta p_x \geq \hbar$
(temps, énergie)	$\rightarrow$	$\Delta t\, \Delta E \geq \hbar$
(angle, moment cinétique)	$\rightarrow$	$\Delta \varphi\, \Delta L_z \geq \hbar$

Devant l'impossibilité de connaître avec précision la position et l'impulsion d'une particule en mouvement, le principe d'incertitude interdit toute notion de trajectoire ordinaire. Par contre, une particule en mouvement devrait être vue comme un nuage et ce nuage est décrit par la notion de probabilité de présence de la particule. Cette probabilité est définie à partir d'un être mathématique Ψ, appelé "fonction d'onde", solution de l'équation de Schrödinger.

II-5° Hypothèse d'état quantique – Equation de Schrödinger (1926)

La notion d'onde associée à une particule a permis à Schrödinger de développer en 1926 sa célèbre équation dite équation de Schrödinger. Pour déduire cette équation, on part de l'équation classique d'une onde se propageant dans l'espace avec une longueur d'onde λ et une amplitude Φ(x,y,z) :

$$\Delta\Phi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Phi = 0$$

Une telle équation est une équation purement ondulatoire. Pour y introduire l'aspect corpusculaire, on fait appel à la relation de Louis de Broglie $\lambda = h/p$:

$$\Delta\Phi + \frac{4\pi^2}{h^2}p^2\Phi = 0 \qquad \rightarrow \qquad \Delta\Phi + \frac{p^2}{\hbar^2}\Phi = 0$$

La quantité de mouvement $p = mv$ peut s'exprimer en fonction de l'énergie totale E (somme des énergies cinétique et potentielle) :

$$E = \tfrac{1}{2}mv^2 + V = \frac{p^2}{2m} + V \qquad \rightarrow \qquad p = \sqrt{2m(E - V)}$$

La substitution de p dans l'équation de propagation de l'onde conduit à l'équation :

$$\Delta\Phi + \frac{2m}{\hbar}(E - V)\Phi = 0$$

dite équation de Schrödinger. Cette équation décrit le mouvement d'une particule de masse m soumise à un champ de potentiel V. Les solutions de cette équations à rechercher sont la fonction Φ(x,y,z) et l'énergie E. La fonction Φ(x,y,z) est appelée fonction d'onde qui décrit l'état quantique de la particule.

L'équation de Schrödinger peut se mettre sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right]\Phi = E\,\Phi$$

La quantité entre crochet représente une suite d'opérations mathématiques qu'on désigne par le symbole $\hat{H}$ appelé opérateur hamiltonien :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

Par suite, l'équation de Schrödinger prend la forme équivalente suivante :

$$\hat{H}\Phi = E\Phi$$

appelée équation aux valeurs propres dont Φ est la fonction propre de l'opérateur $\hat{H}$ et E la valeur propre associée.

II-6° Principe de correspondance

La mécanique quantique se base sur la connaissance des opérateurs mathématiques qui gèrent les grandeurs physiques. Pour déduire la relation de correspondance entre grandeurs de la mécanique classique et opérateurs de la mécanique quantique, on part de la fonction d'onde classique associée à une onde monochromatique :

$$\Psi(x,t) = A\,e^{i2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)}$$

Cette fonction classique est de nature purement ondulatoire, on y introduit l'aspect corpusculaire via la relation de Louis de Broglie ($\lambda = h/p_x$) et l'aspect quantique via la relation de Planck ($\nu = h/E$) :

$$\Psi(x,t) = A\, e^{\frac{i}{\hbar}(xp_x - Et)}$$

Il est clair que si l'on veut obtenir les deux grandeurs classiques E (énergie) et p_x (impulsion), il suffit de dériver Ψ successivement par rapport à t et par rapport à x :

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\,\Psi(x,t), \qquad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial x} = p_x \Psi(x,t)$$

D'où les deux relations de correspondance entre grandeurs en mécanique classique et leur correspondant en mécanique quantique :

Grandeur	→	*opérateur*
E	→	$\widehat{H} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$
p_x	→	$\widehat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$

Ainsi, à l'énergie classique E corresponde l'opérateur hamiltonien $\widehat{H}$ et à la quantité de mouvement p_x correspond l'opérateur impulsion $\widehat{p}_x$. Les équations aux valeurs propres qui correspondent aux deux opérateurs s'écrivent :

$$\widehat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} \qquad \widehat{p}_x\Psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial x}$$

Dans les deux cas, la fonction d'onde doit dépendre des deux variables position x et temps t c'est-à-dire $\Psi(x,t)$.

III- Les postulats de la mécanique quantique

La mécanique quantique, comme toute nouvelle théorie, repose sur un certain nombre de postulats qui servent de principes généraux applicables à tout système quantique.

III-1° Notion d'état quantique

Postulat I : L'état quantique d'un système physique est complètement défini par une fonction d'onde Ψ(q,t), fonction des coordonnées de position (q) et du temps (t) :

$$\Psi(q,t) \equiv \text{Etat}$$

La variable q est prise ici au sens large permettant de repérer la position spatiale de la particule, elle peut être des coordonnées cartésiennes (x,y,z), coordonnées sphériques (r,θ,φ) ou tout autre jeu de variables. La connaissance de Ψ permet d'accéder à toute information sur le système étudié tel que son énergie, son moment cinétique, et toute autre propriété.

III-2° Principe de superposition des états

Postulat II : Si un système physique peut se trouver dans des états décrits par les fonctions d'onde Φ_1, Φ_2, …, Φ_n, il peut également se trouver dans un nouvel état décrit par une combinaison linéaire de celles-ci :

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \Phi_i$$

c_i étant les coefficients de participation des états individuels. Ce postulat est introduit afin

de satisfaire le phénomène d'interférence ou de recouvrement des ondes.

III-3° Principe de correspondance généralisé

> **Postulat III** : A toute grandeur physique (A) en mécanique classique correspond un opérateur linéaire et hermitique ($\hat{A}$) en mécanique quantique :
> $$A \rightarrow \hat{A}$$

L'opérateur doit être linéaire pour satisfaire le principe de superposition des états (*postulat II*) et hermitique pour qu'à l'opérateur $\hat{A}$ correspond des valeurs propres réelles, c'est-à-dire mesurables (*voir Chapitre II*). Par suite tout opérateur hermitique et linéaire est appelé opérateur "observable". Tout opérateur de la mécanique quantique s'obtient en appliquant les deux correspondances suivantes :

$$q \rightarrow \hat{q} = q \qquad\qquad p_q \rightarrow \hat{p}_q = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}$$

En mécanique classique, l'impulsion $p = mv$ est un vecteur à trois composantes (p_x, p_y, p_z) et les opérateurs quantiques correspondant s'écrivent :

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \qquad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \qquad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$$

Connaissant ces relations de base, tout autre opérateur de la mécanique quantique peut alors être construit :

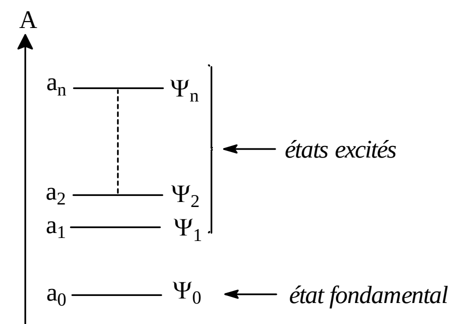
- impulsion $\vec{p} \rightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ $\qquad \hat{p}^2 = -\hbar^2\Delta$
- énergie potentielle $V(x,y,z) \rightarrow \hat{V} = V(x,y,z)$
- énergie cinétique $T = p^2/2m \rightarrow \hat{T} = \hat{p}^2/2m = -\hbar^2\Delta/2m$
- énergie totale $E = T + V \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + V$
- moment cinétique (*) $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} \rightarrow \hat{L} = \vec{r} \wedge \hat{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{r} \wedge \vec{\nabla}$, $\qquad \hat{L}^2 = -\hbar^2(r^2\Delta - \vec{r}\vec{\nabla} \bullet \vec{\nabla}\vec{r})$

(*) $(\vec{a} \wedge \vec{b}) \bullet (\vec{c} \wedge \vec{d}) = (\vec{a}\vec{c})(\vec{b}\vec{d}) - (\vec{a}\vec{d})(\vec{b}\vec{c})$

III-4° Mesure des grandeurs physiques

> **Postulat IV** : Le résultat de la mesure d'une grandeur physique A dans un état quantique Ψ_n ne peut être que l'une des valeurs propres a_n de l'opérateur $\hat{A}$ associé:
> $$\hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n$$

En d'autres termes, les seules valeurs observables de la grandeur physique A sont les valeurs propres a_n de l'opérateur $\hat{A}$ associé. L'ensemble des valeurs a_n forme ce que l'on appelle le spectre discret de $\hat{A}$; la valeur a_0 la plus basse correspond à l'état fondamental de fonction d'onde Ψ_0 et les valeurs supérieures correspondent aux états excités.



III-5° Evolution temporelle d'un système physique

Postulat V : L'évolution dans le temps d'un système quantique se trouvant dans un état Ψ(q,t) est régie par l'équation de Schrödinger généralisée :

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

où l'hamiltonien $\hat{H}$ est l'observable associé à l'énergie totale du système qui dépend explicitement du temps via la partie énergie potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T} + V(q,t)$$

Les systèmes pour lesquels V dépend du temps, on cite par exemple les systèmes atomiques et moléculaires non isolés soumis à un champ extérieur électrique ou magnétique. De tels systèmes évolutifs au cours du temps sont dits systèmes non–conservatifs ou systèmes dynamiques. Au contraire, dans le cas des systèmes conservatifs, dits systèmes stationnaires, l'hamiltonien $\hat{H}$ est indépendant du temps :

$$\hat{H} = \hat{T} + V(q)$$

c'est l'exemple des atomes et molécules isolés. Dans ce dernier cas, $\hat{H}$ n'agit que par sa variable d'espace q, son action sur une fonction Ψ(q, t) est indifférente par rapport à la variable t; on peut donc séparer les variables dans l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde est alors représentée par le produit de deux fonctions indépendantes: fonction d'espace Φ(q) et fonction de temps T(t):

$$\Psi(q, t) = \Phi(q)\, T(t)$$

En substituant dans l'équation de Schrödinger, on obtient:

$$T(t)\,\hat{H}\,\Psi(q) = -\frac{\hbar\Phi(q)}{i}\frac{dT(t)}{dt}$$

ou bien

$$\frac{\hat{H}\Phi(q)}{\Phi(q)} = \frac{i\hbar}{T(t)}\frac{dT(t)}{dt} = E$$

On retrouve deux équations différentielles à variables indépendantes; par conséquence chacun des deux membres de l'équation doit être égal à une constante et cette constante n'est autre que l'énergie E du système. L'équation dépendante du temps :

$$\frac{dT(t)}{T(t)} = -\frac{iE}{\hbar}dt$$

a pour solution :

$$\Psi(t) = \exp(-\frac{iE}{\hbar}t)$$

de telle manière que la fonction d'onde totale s'écrit :

$$\Psi(q,t) = \Psi(q)\, e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$$

La fonction Ψ(q) indépendante du temps satisfait l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q)$$

dite équation de Schrödinger indépendante du temps dont ses solutions particulières Ψ(q) décrivent les états stationnaires du système.

IV- Equation de Schrödinger de quelques systèmes physiques

En toute généralité, pour établir l'équation de Schrödinger d'un système physique, on fait appel au principe de correspondance (*postulat III*). Selon ce principe, à toute grandeur physique en mécanique classique correspond un opérateur hermitique et linéaire en mécanique quantique.

IV-1° Equation de Schrödinger pour une particule

Considérons une particule de masse m soumise à un potentiel scalaire $V(x,y,z)$ et mobile dans un référentiel trirectangle Oxyz. A l'énergie totale E, somme de des énergies cinétique T et potentielle V, on fait correspondre l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ qui s'obtient de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E &= T + V & &\rightarrow & \hat{H} &= \hat{T} + V \\ &= \frac{p^2}{2m} + V & &\rightarrow & &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \\ &= \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V & &\rightarrow & &= \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + V \end{aligned}$$

Sachant que $\hat{p}_p = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}$ ($q = x, y$ ou z), l'hamiltonien devient :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z)$$

ou encore :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

L'équation de Schrödinger s'obtient en faisant agir $\hat{H}$ sur une fonction d'onde Ψ :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\Psi = E\Psi$$

ou encore :

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0$$

Une telle équation décrit les états stationnaires d'une particule de masse m mobile dans l'espace tridimensionnel Oxyz et soumise à un champ de potentiel V(x,y,z). Lorsque celle-ci est astreinte à se déplacer sur un axe, par exemple l'axe x, son équation de Schrödinger devient :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0$$

où l'énergie potentielle ne dépend dans ce cas que de la coordonnée axiale V(x). Dans tous les cas, l'équation de Schrödinger est une équation différentielle du second ordre, son intégration nécessite la connaissance de la forme analytique de l'énergie potentielle V. Deux cas de figure peuvent être distingués :

(a) V = 0, c'est le cas d'une particule libre, son énergie totale est purement cinétique :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi = E\Psi \qquad \text{ou} \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

De telles équations décrivent les mouvements libres de translation ou de rotation de la particule.

(b) V≠0, c'est le cas d'une particule liée par un champ de potentiel issu de forces qui la retiennent: champ de force électrostatique ou champ de force de rappel.

En toute généralité, un potentiel V traduit des interactions issues des forces $\vec{F}$ auxquelles la particule est soumise. Lorsqu'une force $\vec{F}$ est constamment dirigée vers un point fixe de l'espace, on dit que le champ de potentiel est de type central :

$$V(x,y,z) = V(r)$$

Le potentiel ne dépend que de la distance r qui sépare la particule à l'origine O. Si la force $F = |\vec{F}|$ qui décrit l'interaction dérive d'un potentiel, on écrit :

$$F = -\frac{dV}{dr}$$

Ainsi, la connaissance de l'expression explicite de F permet la déduction de celle du potentiel V(r) par simple intégration entre les deux bornes r_0 et r :

$$V(r) = -\int_{ro}^{r} F\,dr$$

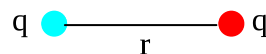
la borne inférieure r_0 correspond à l'origine du potentiel et la borne extérieur r définit la position instantanée de la particule. En toute généralité, cette origine est choisie de telle manière que la force d'interaction F ou l'énergie d'interaction V soit nulle :

$$r = r_0 \quad \rightarrow \quad F(r_0) = 0 \quad \rightarrow \quad V(r_0) = 0$$

Cas de champs de forces électrostatiques

Un champ de force électrostatique est un champ dans lequel deux charges électriques ponctuelles q et q' se repoussent ou s'attirent selon qu'elles sont de même signes ou de signes opposés. En accord avec la loi de Coulomb, la force F qui régit l'interaction des deux charges est inversement proportionnelle au carré de la distance r qui les séparent :

$$F = K\frac{qq'}{r^2}$$



K étant un facteur de proportionnalité dont sa valeur dépend du système des unités employées :

$$K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \quad \text{en MKS}$$

$$K = 1 \quad \text{en CGS}$$

En remplaçant cette force dans l'expression de l'énergie potentielle, on obtient :

$$V(r) = -\int_{\infty}^{r} K\frac{qq'}{r^2}dr = K\frac{qq'}{r}$$

L'origine du potentiel, dans ce cas, correspond aux deux charges séparées à l'infini (F=0 si $r\to\infty$), c'est-à-dire une origine pour laquelle les deux charges sont sans interaction V(r)=0.

Dans ces conditions, l'équation de Schrödinger d'une particule de masse m se mouvant dans un champ de force électrostatique s'écrit :

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - K\frac{qq'}{r}\right)\Psi = 0$$

L'atome d'hydrogène en est un exemple où l'unique électron de charge négative $(q = -e)$ gravite autour du noyau de charge positive $(q' = +e)$, son équation de Schrödinger dans le système des unités CGS s'écrit :

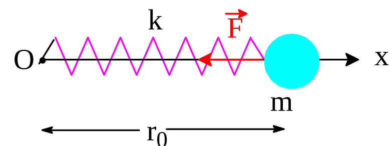
$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\Psi = 0$$

La fonction d'onde à rechercher dans ce cas est tridimensionnelle s'exprimant en fonction des trois variables d'espace Ψ(x,y,z). Dans le cas d'un atome hydrogénoïde (système à un seul électron et un noyau de charge +Ze), l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\Psi = 0$$

Cas de champs de force de rappel

Un champ de force de rappel est un champ dans lequel une masse m est constamment attirée vers un point fixe O par une force de rappel F. De tel système est à l'image d'une masse m reliée à une origine fixe O par un ressort de constante de raideur ou constante de force k, dit aussi oscillateur. Sous l'effet de la force de rappel, le système effectue des mouvements oscillatoires dits mouvements de vibration. La masse m subit dans ce cas des déplacements de quantité $x = r - r_0$ à partir de sa position d'équilibre r_0 avec r étant la position instantanée après allongement $(r > r_0)$ ou rétrécissement $(r < r_0)$ du ressort. Si l'oscillateur est harmonique, la force de rappel F est simplement proportionnelle au déplacement x en suivant la loi de Hook :



$$F = -kx$$

Le signe négatif indique que la force F et le déplacement x s'opèrent dans des sens opposés. Comme la force de rappel dérive d'un potentiel, on a :

$$F = -kx = -\frac{dV}{dx}$$

En choisissant l'origine du potentiel au repos du système (F = 0 si x = 0), c'est-à-dire correspondant à la position d'équilibre $(r = r_0)$, on aura :

$$V(x) = \int_0^x kx\,dx = \frac{1}{2}kx^2$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger de l'oscillateur harmonique s'écrit :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-\frac{1}{2}kx^2\right)\Psi = 0$$

La fonction d'onde Ψ impliquée dans ce cas est une fonction monodimensionnelle Ψ(x). Il existe également des cas où l'oscillateur est à plusieurs dimensions. Dans le cas par exemple d'un oscillateur qui se déplace dans le plan (x,y), la fonction d'onde est bidimensionnelle Ψ(x,y) solution de l'équation :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{d^2\Psi}{dx^2}+\frac{2m}{y\hbar^2}\left(E-\frac{1}{2}k_x x^2-\frac{1}{2}k_y y^2+k_{xy}xy\right)\Psi = 0$$

Le terme $k_{xy}xy$ traduit l'interaction des deux modes d'oscillation. Parmi les systèmes physiques qui utilise le modèle de l'oscillateur harmonique à une ou deux dimensions, on peut citer le cas de molécules diatomiques AB (oscillateur à une dimension) et triatomiques ABC (oscillateur à deux dimensions). Dans les deux cas, les liaisons chimiques sont assimilées à des ressorts de constante de raideur k :



IV-2° Equation de Schrödinger pour un système à plusieurs particules

Considérons un système physique formé de n particules de masses $m_1, m_2, \ldots, m_n$ soumis à un champ de force dérivant d'un potentiel V. L'énergie potentielle doit s'exprimer en fonction des coordonnées de l'ensemble des particules $V(x_1y_1z_1, x_2y_2z_2, \ldots, x_ny_nz_n)$. L'hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$\hat{H}=\sum_i^n \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i}+V \quad = \quad \sum_i^n -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i+V$$

où $\Delta_i=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ est le Laplacien associé à la particule i de masse m_i. L'équation de Schrödinger est :

$$\left[\sum_i^n -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i+V\right]\Psi=E\Psi$$

Si toutes les particules ont la même masse $m_i = m$ (particules dites identiques), on aura :

$$\left[\sum_i^n -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i+V\right]\Psi=E\Psi$$

La fonction d'onde Ψ dans ce cas doit être exprimée en fonction des 3n coordonnées du système :

$$\Psi(x_1y_1z_1, x_2y_2z_2, \ldots, x_ny_nz_n) \equiv \Psi(1,2,\ldots,n)$$

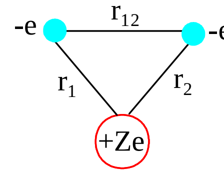
Pour simplifier l'écriture de la fonction d'onde, la notation $\Psi(1,2,\ldots,n)$ peut être introduite sachant que i désigne les trois coordonnées cartésiennes (x_i, y_i, z_i) de la particule i.

Parmi les systèmes physiques à particules identiques, on peut citer l'exemple des atomes. Un atome est un système formé d'un ensemble d'électrons de charges -e gravitant autour d'un noyau de charge +Ze. On est donc en présence d'un système électrostatique dont l'énergie potentielle est de type coulombien :

$$V = \frac{qq'}{r}$$

Par exemple, l'atome d'hélium (Z=2) est un système à deux électrons en interaction avec un noyau de charge +2e. Dans ce cas, on définit deux types d'énergie potentielle dus à deux types d'interaction: énergie d'attraction électron–noyau (V_{Ne}) et énergie de répulsion électron–électron (V_{ee}) :

$$V_{Ne} = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}, \qquad V_{ee} = \frac{e^2}{r_{12}}$$



Par suite, l'équation de Schrödinger de l'atome s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2)\Psi + \left(-\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}\right)\Psi = E\Psi$$

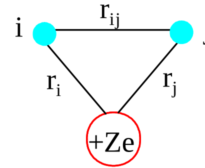
La fonction d'onde du système est une fonction des deux variables électroniques :

$$\Psi(1,2) \equiv \Psi(x_1\, y_1\, z_1, x_2\, y_2\, z_2)$$

En général, pour un atome comprenant n électrons gravitant autour d'un noyau de charge +Ze, les termes des énergies cinétiques et potentielles s'écrivent :

$$\hat{T} = \sum_i^n -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i$$

$$V_{Ne} = \sum_i^n \frac{-Ze^2}{r_i}, \qquad V_{ee} = \sum_{i<j}^n \sum^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$



et l'équation de Schrödinger correspondant s'écrit :

$$\left[\sum_i^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i<j}^n \sum^n \frac{e^2}{r_{ij}}\right]\Psi = E\Psi$$

Dans ce cas, la fonction d'onde est une fonction des coordonnées des n électrons :

$$\Psi(1,2,\ldots,n) \equiv \Psi(x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2, \ldots, x_n y_n z_n)$$

Parmi les systèmes physiques à particules non–identiques, on peut citer le cas des molécules qui possèdent deux types de particules en mouvement: électrons qui se déplacent dans le champ des noyaux et noyaux qui se déplacent dans le champs des électrons. L'exemple de la molécule d'hydrogène peut bien illustrer les différents termes impliqués dans l'hamiltonien de Schrödinger :

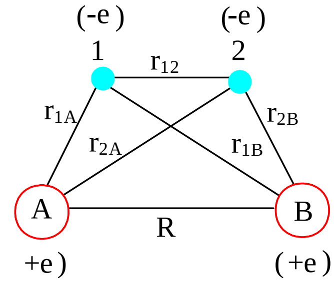
$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_A + \Delta_B)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2M}(\Delta_1 + \Delta_2)$$

$$V_{Ne} = \left(-\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2A}}\right) + \left(-\frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2B}}\right)$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{r_{12}}, \qquad V_{NN} = \frac{e^2}{R}$$

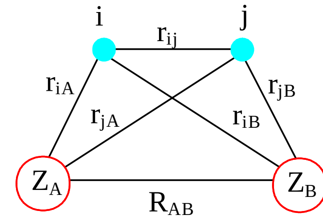


où $\hat{T}_N$ et $\hat{T}_e$ définissent les énergies cinétiques des noyaux et des électrons, V_{Ne}, V_{ee} et V_{NN} les énergies potentielles d'attraction électrons–noyaux, répulsion électron–électron et répulsion noyau–noyau. Si la molécule comporte n électrons et N noyaux, les différents termes se généralisent comme suit :

$$T_N = \sum_{A}^{N} -\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_A, \qquad T_e = \sum_{i}^{n} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i$$

$$V_{Ne} = \sum_{i}^{n}\sum_{A}^{N} -\frac{Z_A e^2}{r_{iA}}, \qquad V_{ee} = \sum_{i}^{n}\sum_{<\,j}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$V_{NN} = \sum_{A}^{N}\sum_{<\,B}^{N}\frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$$



et la fonction d'onde dépendant des 3n variables électroniques et 3N variables nucléaires se note :

$$\Psi \equiv \Psi(x_1y_1z_1, \ldots, x_ny_nz_n, X_1Y_1Z_1, \ldots, X_NY_NZ_N)$$

Chapitre II

Formalisme de la mécanique quantique

La mécanique quantique, dans son contexte le plus général, est une théorie nécessitant une manipulation mathématique à la fois des fonctions d'ondes et des opérateurs. Elle incite donc à une revue d'ensemble d'outils mathématiques de base qui la constituent.

I- Propriétés fondamentales des fonctions d'onde

I-1° Notion de fonction d'onde

La fonction d'ondeT en mécanique quantique est la représentation de l'état quantique d'un système physique dans la base de dimension infinie des positions (x,y,z) et du temps (t) :

$$\Psi \equiv \Psi\,(x,y,z,\,t)$$

Si le système est dans un état stationnaire, la fonction d'onde s'écrit :

$$\Psi(x,y,z,\ \ t) = \Psi(x,y,z)\, e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$$

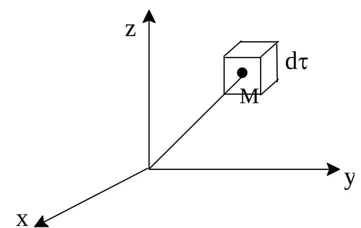
Sous cette forme Ψ(x,y,z,t) est une fonction complexe dépourvue de tout sens physique direct à cause de l'existence du nombre imaginaire $i = \sqrt{-1}$. Pour en attribuer un sens physique, on doit prendre le carré de son module :

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$$

afin d'éliminer la partie exponentielle portant le nombre imaginaire :

$$|\Psi(x,y,z,t|^2 \quad = \quad \Psi^*(x,y,z)\left(e^{-\frac{iE}{\hbar}t}\right)^*\Psi(x,y,z)\left(e^{-\frac{iE}{\hbar}t}\right) \quad = \quad \Psi^*(x,y,z)\Psi(x,y,z)$$

Une telle quantité est appelée densité de probabilité de trouver la particule en un point M(x,y,z) de l'espace. La probabilité de trouver la particule dans un élément de volume dτ=dxdydz entourant le point M est donnée par :



$$dP = |\Psi|^2\, d\tau$$

dite probabilité élémentaire. Dans tout le domaine d'espace délimitant la position de la particule, cette probabilité est donnée par l'intégrale :

$$P \quad = \quad \int |\Psi|^2 d\tau \quad = \quad \iiint |\Psi|^2 dxdydz$$

où P peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1 :

$$0 \le P \le 1 \qquad \begin{cases} P = 0 & \text{particule est nul part dans l'espace } (\Psi = 0) \\ P = 1 & \text{particule est quelque part dans l'espace } (\Psi \neq 0) \end{cases}$$

Ainsi, la condition :

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1$$

forme ce qu'on appelle la condition de normalisation de la fonction d'onde et Ψ dans ce cas est dite normée. Si l'intégrale donne une valeur différente de 1 :

$$\int |\Psi| d\tau = N$$

on peut toujours la normaliser en cherchant une nouvelle fonction Ψ' telle que :

$$\Psi' = C\Psi \qquad \text{et} \qquad \int_{\infty} |\Psi'|^2 d\tau = 1$$

En remplaçant Ψ' dans la condition de normalisation, on trouve le facteur de normalisation C recherché $\Psi' = \frac{1}{\sqrt{N}} \Psi$.

I-2° Conditions de bonne de fonction d'onde

Pour qu'une fonction d'onde soit une solution acceptable de l'équation de Schrödinger et représentant réellement un état quantique d'un système donné, elle doive satisfaire certaines conditions mathématiques dites conditions de bonne fonction d'onde :

- *continue* : Ψ ne doit strictement pas posséder de discontinuité en aucun point de l'espace, pour qu'il n'y ait pas de solutions singulières de l'équation de Schrödinger.

continue discontinue

- *uniforme* : Ψ ne possède qu'une seule valeur en un seul point de l'espace pour qu'il y ait une seule probabilité en un seul point.

uniforme non uniforme

- *finie* : Ψ ne doit posséder aucune valeur infinie en aucun point de l'espace pour qu'il y ait toujours une probabilité finie.

finie ($x \to \infty$) non finie ($x \to \infty$)

- *carré sommable* : l'intégrale $\int |\Psi|^2 d\tau$ doit être finie et convergente afin qu'il y ait une probabilité certaine.
- *dérivable* : Ψ doit être infiniment dérivable : $\left(\partial^n \Psi / \partial x^n\right)_{n\to\infty}$ finies.

Dans l'espace de définition de la particule, il existe des points particuliers pour lesquels la fonction d'onde Ψ doit satisfaire certaines conditions appelées conditions aux bords ou conditions aux limites. Soit $x \in [a, b]$ est le domaine délimitant la position de la particule, dans ce cas la fonction d'onde doit avoir des valeurs $\Psi(a)$ et $\Psi(b)$ finies.

I-3° Espace d'états et notation de Dirac

Les fonctions d'onde en mécanique quantique ont pour propriété mathématique fondamentale d'appartenir à l'espace d'Hilbert direct $\mathcal{E}$ appelé espace d'états. Il est formé de fonctions d'onde $\{\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n, \dots\}$ de dimension infinie ($n \to \infty$) car les variables de

position dans chaque fonctions $\Psi_i(x,y,z)$ prennent une infinité de valeurs $(-\infty < x, y, z < +\infty)$. A l'espace direct $\mathcal{E}$ correspond son dual $\mathcal{E}^*$ caractérisant les fonctions complexes conjuguées $\{\Psi_1^*, \Psi_2^*, \ldots, \Psi_n^*, \ldots\}$:

$$\Psi_i \in \mathcal{E} \quad \rightarrow \quad \Psi_i^* \in \mathcal{E}^*$$

L'espace d'états est un espace vectoriel hilbertien semblable à l'espace vectoriel euclidien. Une fonction d'onde Ψ_i de l'espace direct $\mathcal{E}$ est symbolisée par le vecteur ket $|\Psi_i\rangle$, alors que sa conjuguée Ψ_i^* dans l'espace dual $\mathcal{E}^*$ est représentée par le vecteur bra $\langle\Psi_i|$:

$$|\Psi_i\rangle \in \mathcal{E} \quad \rightarrow \quad \langle\Psi_i| \in \mathcal{E}^*$$

Par définition, le ket est l'adjoint du bra et inversement le bra est l'adjoint du ket :

$$|\Psi\rangle = \langle\Psi|^+ \qquad \langle\Psi| = |\Psi\rangle^+$$

L'opération adjoint (*symbolisée par le signe +)* correspond simplement à l'opération transposée–conjuguée.

Etant donné que l'espace des états est un espace vectoriel, on peut toujours se servir d'une base de fonctions d'onde connue $\{\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n\}$ pour développer une fonction d'onde ou vecteur du même espace :

$$\Psi = \sum_i^n c_i \varphi_i \quad \rightarrow \quad \Psi^* = \sum_i^n c_i^* \varphi_i^*$$

ou :

$$|\Psi\rangle = \sum_i^n c_i |\varphi_i\rangle \quad \rightarrow \quad \langle\Psi| = \sum_i^n c_i^* \langle\varphi_i|$$

Ainsi, un vecteur ket et son bra peuvent être représentés, dans la base $\{\varphi_i\}$ considérée, sous la forme matricielle suivante :

$$|\Psi\rangle = \left(|\varphi_1\rangle, |\varphi_n\rangle, \ldots, |\varphi_n\rangle\right)\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = (\varphi)(c)$$

$$\langle\Psi| = \begin{pmatrix} c_1^*, & c_2^*, & \ldots & c_n^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \langle\varphi_1| \\ \langle\varphi_2| \\ \vdots \\ \langle\varphi_n| \end{pmatrix} = (c)^+(\varphi)^+$$

Propriétés :

- multiplication par une constante λ : $|\lambda\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle$, $\langle\lambda\Psi| = \lambda^*\langle\Psi|$
- dérivation : $\frac{\partial}{\partial x}|\Psi\rangle = \left|\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right\rangle$, $\frac{\partial}{\partial x}\langle\Psi| = \left\langle\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right|$
- linéarité : $|\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2\rangle = \lambda_1|\Psi_1\rangle + \lambda_2|\Psi_2\rangle$
- antilinéarité : $\langle\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2| = \lambda_1^*\langle\Psi_1| + \lambda_2^*\langle\Psi_2|$

I-4° Produit scalaire

Le produit scalaire de deux fonctions distinctes est défini par :

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \int \Psi_i^* \Psi_j \, d\tau$$

où $\Psi_i(x,y,z)$ et $\Psi_j(x,y,z)$ s'expriment en fonction des mêmes variables, l'intégration s'étend à tout l'espace de définition des variables et $d\tau = dxdydz$ est un élément de volume entourant le point de coordonnées (x,y,z). Le produit scalaire en mécanique quantique n'est pas commutatif contrairement au cas du produit scalaire des vecteurs euclidiens ($\vec{V}_i \vec{V}_j = \vec{V}_j \vec{V}_i$) :

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \neq | \Psi_j \rangle \langle \Psi_i |$$

Dans le premier membre, le produit est un scalaire alors que dans le second c'est une matrice (*voir plus bas*).

Condition d'orthonormalisation :

Si le produit scalaire de deux fonctions d'onde distinctes est nul, celles-ci sont dites orthogonales :

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0 \qquad i \neq j$$

Si le produit scalaire d'une fonction d'onde par lui-même est égal à l'unité, celle-ci est dite normée :

$$\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1 \qquad i = j$$

Ces deux situations peuvent être rassemblées en une seule, appelée condition d'orthonormalisation :

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

δ_{ij} est le symbole de Kronecker valant 0 si $i \neq j$ et 1 si $i = j$.

Décomposition d'une fonction d'onde :

Soit $\{\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n\}$ une base orthonormée c'est-à-dire $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Toute fonction Ψ appartenant au même espace peut être définie dans cette base sous la forme d'un développement en une série suivant :

$$\Psi = \sum_i^n c_i \varphi_i$$

La décomposition de Ψ dans la base $\{\varphi_i\}$ entraîne que les coefficients c_i sont uniques. On peut montrer que cette décomposition résulte simplement de la projection de Ψ dans la base φ_i. Pour cela, multiplions le développement de Ψ par φ_j^* et intégrons :

$$\langle \varphi_j | \Psi \rangle = \left\langle \varphi_j \middle| \sum_i c_i \varphi_i \right\rangle = \sum_i c_i \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle$$

Si la base est orthonormée, le résultat de la projection Ψ selon la direction φ_j de la base n'est autre que le coefficient de participation de φ_j c'est-à-dire :

$$\langle \varphi_j | \Psi \rangle = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j$$

Représentation matricielle d'un produit scalaire :

Soit $\{\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n\}$ une base de fonctions d'onde servant à développer une fonction Ψ du même espace :

$$\Psi = \sum_i^n c_i \varphi_i \quad \Leftrightarrow \quad |\Psi\rangle = (\varphi)(c)$$

Dans la notation fonctionnelle ou vectorielle, le produit scalaire de Ψ sur lui-même peut être représenté comme suit :

$$\left.\begin{aligned}\langle\Psi|\Psi\rangle &= \sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle \\ &= \sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j S_{ij}\end{aligned}\right\} \Leftrightarrow \left\{\begin{aligned}\langle\Psi|\Psi\rangle &= (c)^+(\varphi)^+(\varphi)(c) \\ &= (c)^+(S)(c)\end{aligned}\right.$$

On définit alors une nouvelle matrice $(S) = (\varphi)^+(\varphi)$ dont ses éléments sont $S_{ij} = \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle$, appelée matrice de recouvrement des fonctions de base dont sa dimension est d'ordre $n \times n$:

$$(S) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \ldots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \ldots & S_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ S_{n1} & S_{n2} & \ldots & S_{nn} \end{pmatrix}$$

Dans l'hypothèse d'une base orthonormale, $S_{ij} = \delta_{ij}$, la matrice de recouvrement est une matrice unité $(S) = 1$:

$$(S) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 1 & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & \ldots & 1 \end{pmatrix}$$

et le produit scalaire se réduit à :

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = (c)^+(c) = c_1^*c_1 + c_2^*c_2 + \cdots + c_n^*c_n = \sum_i^n c_i^* c_i = \sum_i^n |c_i|^2$$

Dans ce cas, la condition de normalisation de Ψ s'écrit :

$$\sum_i^n |c_i|^2 = 1$$

Le produit bra $\otimes$ ket n'est pas commutatif $\langle\Psi|\Psi\rangle \neq |\Psi\rangle\langle\Psi|$; en effet, dans l'hypothèse d'une base orthonormale on a :

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = (c)^+(c) \qquad \text{et} \qquad |\Psi\rangle\langle\Psi| = (\varphi)(c)(c)^+(\varphi)^+$$

le premier produit est un scalaire alors que le second est une matrice carrée. En effet :

$$\begin{pmatrix} c_1^*, & c_2^*, & \ldots & c_n^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = c_1^*c_1 + c_2^*c_2 + \ldots + c_n^*c_n$$

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1^*, & c_2^*, & \dots & c_n^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1c_1^* & c_1c_2^* & \dots & c_1c_n^* \\ c_2c_1^* & c_2c_2^* & \dots & c_2c_n^* \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_nc_1^* & c_nc_2^* & \dots & c_nc_n^* \end{pmatrix}$$

On retrouve donc que le produit de (c) par $(c)^+$ n'est pas commutatif: $(c)^+(c) \neq (c)(c)^+$.

Propriétés :

- conjugaison : $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle^* = \langle \Psi_2 | \Psi_1 \rangle$
- linéarité : $\langle \Phi | \lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \Phi | \Psi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \Phi | \Psi_2 \rangle$
- antilinéarité : $\langle \lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2 | \Phi \rangle = \lambda_1^* \langle \Psi_1 | \Phi \rangle + \lambda_2^* \langle \Psi_2 | \Phi \rangle$
- positivité de la norme : $\| \Phi \| = \sqrt{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq 0$

La norme d'une fonction d'onde est toujours positif $\| \Phi \| > 0$, elle est identiquement nulle seulement si la fonction d'onde est nulle $\Phi = 0$ et si la fonction d'onde est nulle la particule n'existe nul par dans l'espace.

II- Opérateurs

II-1° Notion d'opérateur

En mécanique quantique, un opérateur est une opération ou suite d'opérations mathématiques transformant une fonction d'onde d'un espace $\mathcal{E}$ donné en une autre fonction du même espace :

$$\Psi \in \mathcal{E} \quad \xrightarrow{\hat{A}} \quad \hat{A}\Psi = \Psi' \in \mathcal{E}$$

Exemples : $\partial/\partial x$, $\partial^2/\partial x^2$, sin, cos, $\sqrt{\ }$, ... Les opérateurs observables qui représentent les grandeurs physiques ont pour propriété mathématique fondamentale d'être linéaires et hermitiques : linéaires pour satisfaire le principe de superposition des états et hermitiques pour que leurs valeurs propres soient réelles (*voir plus bas III-1° et III-2°*).

Propriétés :

- multiplication par une constante : $\hat{A}(\lambda\Psi) = \lambda(\hat{A}\Psi)$
- somme : $(\hat{A} + \hat{B})\,\Psi = \hat{A}\Psi + (\hat{B}\Psi)$
- produit : $(\hat{A}\hat{B})\,\Psi = \hat{A}(\hat{B}\Psi)$
- associativité : $(\hat{A}\hat{B})\,\hat{C}\Psi = \hat{A}(\hat{B}\hat{C}\Psi)$
- distributivité : $(\hat{A} + \hat{B})\,\hat{C}\,\Psi = (\hat{A}\hat{C}\Psi) + (\hat{B}\hat{C}\Psi)$
- action sur un ket : $\hat{A}|\Psi\rangle = |\hat{A}\Psi\rangle$
- action sur un bra : $\langle \hat{A}\Psi | = \langle \Psi | \hat{A}^+$ ou $\langle \Psi | \hat{A} = \langle \hat{A}^+\Psi |$

II-2° Notion de commutateur

En général, le produit de deux opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ dépend de l'ordre dans lequel les opérations produits $\hat{A}\hat{B}$ et $\hat{B}\hat{A}$ sont écrites. L'opération $\hat{A}\hat{B}\Psi$ signifie d'abord action de $\hat{B}$ sur Ψ et ensuite action de $\hat{A}$ sur le résultat $\hat{B}\Psi$. Comme le produit $\hat{A}\hat{B}$ n'a aucune raison d'être égal au produit $\hat{B}\hat{A}$, on définit leur différence par un commutateur noté :

$$[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Si $[\hat{A},\hat{B}] \neq 0$, les deux opérateurs ne commutent pas, par contre si $[\hat{A},\hat{B}] = 0$ les deux opérateurs commutent.

Exemples :

$$\left[\frac{\partial}{\partial x},x\right]=1, \qquad \left[\frac{\partial}{\partial x},y\right]=0, \qquad \left[\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y}\right]=0, \qquad [x,y]=0$$

Pour l'évaluation de tout commutateur, il faut agir une fonction d'onde quelconque. Ainsi, le premier commutateur se démontre de la manière suivante :

$$\left[\frac{\partial}{\partial x},x\right]\Psi = \frac{\partial}{\partial x}(x\Psi)-x\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) = \Psi + x\frac{\partial\Psi}{\partial x}-x\frac{\partial\Psi}{\partial x} = \Psi$$

On voit dans la liste des exemples ci-dessus que les commutateurs qui opèrent sur des variables différentes commutent toujours. En toute généralité, deux opérateurs à variables indépendantes commutent :

$$[\hat{A}(x),\hat{B}(y)] = 0$$

Propriétés :

$$[\hat{A},\hat{B}] = -[\hat{B},\hat{A}]$$
$$[\lambda\hat{A},\hat{B}] = [\hat{A},\lambda\hat{B}] = \lambda[\hat{B},\hat{A}]$$
$$[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}] + [\hat{A},\hat{C}]$$
$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$$
$$[\hat{A},\hat{A}^n] = 0$$
$$[\hat{A},\hat{B}^n] = \sum_{j=0}^{n-1}\hat{B}^j[\hat{A},\hat{B}]\hat{B}^{n-j-1}$$
$$[\hat{A},\hat{B}]\Psi = \hat{A}(\hat{B}\Psi) - \hat{B}(\hat{A}\Psi) \neq [\hat{A}\Psi,\hat{B}\Psi]$$

Les commutateurs jouent un rôle important en mécanique quantique puisqu'ils sont en relation directe avec le principe d'incertitude de Heisenberg.

Commutateurs et principe d'incertitude :

On peut facilement montrer que les opérateurs associés aux variables complémentaires position–impulsion (x, p_x) et temps–énergie (t, E) ne commutent pas :

$$[x,\hat{p}_x] = i\hbar, \qquad [t,\hat{H}] = -i\hbar$$

Par ailleurs, le principe d'incertitude de Heisenberg concernant les grandeurs physiques correspondant nous enseigne que :

$$\Delta x\,\Delta p_x \geq \hbar \qquad \Delta t\,\Delta E \geq \hbar$$

Ces deux inégalités peuvent être reliées aux commutateurs correspondant si l'on considère

la mesure des grandeurs dans un état Ψ supposé normé :

$$\Delta x\ \Delta p_x \geq \left\| \langle \Psi | [x, \hat{p}_x] | \Psi \rangle \right\| = \hbar$$
$$\Delta t\ \Delta E \geq \left\| \langle \Psi | [t,\ \hat{H}] | \Psi \rangle \right\| = \hbar$$

Pour démontrer, par exemple la première inégalité, il suffit de calculer d'abord la valeur moyenne de l'opérateur associé au commutateur $[x, \hat{p}_x] = i\hbar$:

$$\langle \Psi | [x, \hat{p}_x] | \Psi \rangle = \langle \Psi | i\hbar | \Psi \rangle = i\hbar \langle \Psi | \Psi \rangle = i\hbar$$

ensuite calculer le module de la quantité obtenue :

$$\left\| \langle \Psi | [x, \hat{p}_x] | \Psi \rangle \right\| = \| i\hbar \| = \sqrt{(i\hbar)^*(i\hbar)} = \sqrt{-i^2\hbar^2} = \hbar$$

On peut généraliser la relation d'incertitude de Heisenberg à tout couple de grandeurs physiques A et B :

$$\Delta A\ \Delta B \geq \left\| \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \Psi \rangle \right\| \quad \Leftrightarrow \quad \Delta A\ \Delta B \geq \left\| \int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi d\tau \right\|$$

Deux propriétés importantes peuvent en découler :

Propriété 1 :

La condition pour que deux grandeurs physiques A et B soient simultanément mesurables avec précision est que les opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ qui les décrivent commutent :

$$\Delta A = \Delta B = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad \Leftrightarrow \quad A \text{ et } B \text{ compatibles}$$

Dans ce cas, on dit que les deux grandeurs A et B sont compatibles à la mesure.

Propriété 2 :

Si deux opérateurs commutent, ils partagent un système commun de fonctions propres.

Si par exemple Ψ_0 est fonction propre de $\hat{A}$, et que $\hat{A}$ commute avec $\hat{B}$, alors la même fonction Ψ_0 est fonction propre de $\hat{B}$:

$$\hat{A}\Psi_0 = a\Psi_0, \qquad \hat{B}\Psi_0 = b\Psi_0$$

Propriété 3 :

Deux grandeurs physiques A et B sont dits incompatibles à la mesure si les opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ qui les décrivent ne commutent pas :

$$\Delta A.\Delta B \geq \hbar \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{A}, \hat{B}] \neq 0 \quad \Leftrightarrow \quad A \text{ et } B \text{ incompatibles}$$

Dans ce cas, les fonctions propres de $\hat{A}$ ne les sont pas nécessairement pour $\hat{B}$.

II-3° Valeurs propres et fonctions propres d'un opérateur

Lorsqu'un opérateur $\hat{A}$ agissant sur une fonction Ψ redonne la même fonction Ψ multipliée par une constante a,

$$\hat{A}\,\Psi = a\Psi$$

on dit que Ψ est fonction propre de $\hat{A}$ pour la valeur propre a. Par exemple, la fonction e^{mx}

est fonction propre de l'opérateur d/dx pour la valeur propre m. En effet :

$$\frac{d}{dx}(e^{mx}) = m\,e^{mx}$$

Propriété 1 : fonction propre

Une fonction propre d'un opérateur est définie toujours à une constante multiplicative près.

Soit Ψ une fonction propre d'un opérateur $\hat{A}$, on peut montrer que la fonction $\Psi' = \lambda\Psi$ est également fonction propre de $\hat{A}$ avec la même valeur propre :

$$\hat{A}\Psi = a\Psi$$
$$\hat{A}\Psi' = \hat{A}(\lambda\Psi) = \lambda(\hat{A}\Psi) = \lambda(a\Psi) = a(\lambda\Psi) = a\Psi'$$

On peut donc dire que les deux fonctions Ψ et $\lambda\Psi$ décrivent le même état quantique, elles diffèrent seulement par la norme. Pour décrire un état quantique par une fonction d'onde unique, on peut toujours la normaliser (valeur de λ unique) :

$$\Psi' = \lambda\Psi \qquad \text{tel que} \qquad \langle\Psi'|\Psi'\rangle = 1$$

c'est-à-dire :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{\langle\Psi|\Psi\rangle}}$$

Propriété 2 : opérateurs puissances

Si Ψ est fonction d'un opérateur $\hat{A}$ linéaire, elle est également fonction propre de l'opérateurs puissance $\hat{A}^n$ quelque soit le nombre entier n :

$$\hat{A}\Psi = a\Psi \qquad \rightarrow \qquad \hat{A}^n\Psi = a^n\Psi$$

Dans le cas par exemple de n=2, la relation est facilement vérifiable :

$$\hat{A}^2\Psi = \hat{A}(\hat{A}\Psi) = \hat{A}(a\Psi) = a(\hat{A}\Psi) = a(a\Psi) = a^2\Psi$$

Propriété 3 : spectre discret

Lorsqu'un opérateur $\hat{A}$ possède des valeurs propres toutes différentes quelques soient les fonctions propres, on dit que $\hat{A}$ possède un spectre discret de valeurs propres, c'est-à-dire non dégénéré :

$$\begin{matrix} \hat{A}\Psi_1 = a_1\Psi_1 \\ \hat{A}\Psi_2 = a_2\Psi_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \hat{A}\Psi_n = a_n\Psi_n \end{matrix} \qquad \Leftrightarrow \qquad \hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i, \quad i = 1, 2, \ldots, n$$

Dans ce cas, à chaque valeur propre a_i est associée une seule et unique fonction propre Ψ_i.

Propriété 4 : dégénérescence

Lorsqu'à une valeur propre a d'un opérateur $\hat{A}$ est associée m fonctions propres distinctes (Ψ_1, Ψ_2, …, Ψ_m), on dit qu'il y a dégénérescence d'ordre m :

$$\begin{aligned} \hat{A}\Psi_1 &= a\,\Psi_1 \\ \hat{A}\Psi_2 &= a\,\Psi_2 \\ &\ldots\ldots \\ \hat{A}\Psi_v &= a\,\Psi_m \end{aligned} \qquad \text{avec} \qquad a \Rightarrow \begin{cases} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \Psi_m \end{cases}$$

On rencontre, par exemple, des états doublement dégénérés, triplement dégénérés, etc. Un état est doublement dégénéré, si à une valeur propre est associée deux fonctions propres distinctes, et un état est dit triplement dégénéré si à une valeur propre est associée trois fonctions distinctes :

états doublement dégénérés:

$$\hat{A}\Psi_1 = a\ \Psi_1$$
$$\hat{A}\Psi_2 = a\ \Psi_2$$

états triplement dégénérés:

$$\hat{A}\Psi_1 = a\ \Psi_1$$
$$\hat{A}\Psi_2 = a\ \Psi_2$$
$$\hat{A}\Psi_3 = a\ \Psi_3$$

Propriété 5 : combinaison linéaire

> Toute combinaison linéaire des fonctions propres dégénérées d'un opérateur $\hat{A}$ est aussi fonction propre de $\hat{A}$ pour la même valeur propre.

Soient Ψ_1 et Ψ_2 deux fonctions dégénérées d'un opérateur $\hat{A}$:

$$\hat{A}\Psi_1 = a\ \Psi_1 \qquad \text{et} \qquad \hat{A}\Psi_2 = a\ \Psi_2$$

Pour la combinaison linéaire $\Psi = \lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2$, on a :

$$\hat{A}(\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2) = \lambda_1\left(\hat{A}\Psi_1\right) + \lambda_2\left(\hat{A}\Psi_2\right) = \lambda_1(a\Psi_1) + \lambda_2(a\Psi_2) = a(\lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2)$$

On voit que la combinaison linéaire est également fonction propre de l'opérateur pour la même valeur propre.

II-4° Valeur moyenne d'un opérateur

On doit distinguer deux cas de figure : Ψ est fonction propre d'un opérateur $\hat{A}$ et Ψ non fonction propre de cet opérateur. Dans le premier cas, le résultat de mesure de l'observable $\hat{A}$ est la valeur propre associée. Cette valeur propre peut être déterminée de deux manières selon que l'on opère dans l'espace fonctionnel ou dans l'espace vectoriel des états. La correspondance entre les deux écritures est la suivante :

espace fonctionnel		espace vectoriel
$\hat{A}\Psi = a\Psi$	$\Leftrightarrow$	$\hat{A}\|\Psi\rangle = a\|\Psi\rangle$
$\Psi^*\hat{A}\Psi = a\Psi^*\Psi$		
$\int\Psi^*\hat{A}\Psi d\tau = a\int\Psi^*\Psi d\tau$	$\Leftrightarrow$	$\langle\Psi\|\hat{A}\|\Psi\rangle = a\langle\Psi\|\Psi\rangle$
$a = \dfrac{\int\Psi^*\hat{A}\Psi d\tau}{\int\Psi^*\Psi d\tau}$	$\Leftrightarrow$	$a = \dfrac{\langle\Psi\|\hat{A}\|\Psi\rangle}{\langle\Psi\|\Psi\rangle}$

Par contre, si Ψ est une fonction d'onde quelconque, c'est-à-dire non fonction propre de l'opérateur, on détermine alors une valeur moyenne. La valeur moyenne d'un opérateur $\hat{A}$ est définie par la quantité :

$$\langle A\rangle = \frac{\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}$$

Pour pouvoir calculer cette valeur moyenne, on doit connaître la fonction d'onde Ψ. Pour cela, on peut toujours faire appel à une base connue de fonctions d'onde $\{\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n\}$ du même espace selon laquelle on peut développer Ψ sous forme de la combinaison linéaire suivante :

$$\Psi = \sum_i^n c_i\varphi_i$$

Dans ce cas, la valeur moyenne devient :

$$\langle A\rangle = \frac{\left\langle \sum_i^n c_i\varphi_i \middle| \hat{A} \middle| \sum_j^n c_j\varphi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_i^n c_i\varphi_i \middle| \sum_j^n c_j\varphi_j \right\rangle} = \frac{\sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j\langle\varphi_i|\hat{A}|\varphi_j\rangle}{\sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle} = \frac{\sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j A_{ij}}{\sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j S_{ij}}$$

avec $A_{ij} = \langle\varphi_i|\hat{A}|\varphi_j\rangle$ et $S_{ij} = \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle$.

Si le jeu de base $\{\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n\}$ est orthonormé, on a $S_{ij} = \delta_{ij}$, et le terme au dénominateur s'écrit :

$$\sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j S_{ij} = \sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i^n c_i^* c_i = \sum_i^n |c_i|^2$$

La valeur moyenne devient :

$$\langle A\rangle = \frac{\sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j A_{ij}}{\sum_i^n |c_i|^2}$$

Dans le cas où la fonction d'onde Ψ est normée, c'est-à-dire $\sum_i^n |c_i|^2 = 1$, la valeur moyenne se réduit à :

$$\langle A\rangle = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_i^n\sum_j^n c_i^* c_j A_{ij}$$

Propriété de dérivation :

Si l'opérateur $\hat{A}$ dépend par exemple de la variable x, la dérivation de sa valeur moyenne est :

$$\frac{\partial\langle A\rangle}{\partial x} \neq \left\langle \frac{\partial A}{\partial x} \right\rangle$$

En effet, le membre de gauche a pour expression :

$$\frac{\partial\langle A\rangle}{\partial x} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial x} \middle| \hat{A} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{A} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right\rangle$$

alors que le membre de droite est simplement :

$$\left\langle \frac{\partial A}{\partial x} \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \middle| \Psi \right\rangle$$

Dépendance temporelle d'une valeur moyenne : théorème d'Ehrenfest

Considérons une grandeur physique A représentée par un opérateur $\hat{A}$ pouvant dépendre explicitement du temps et dont sa mesure dans un état quantique Ψ donne la valeur moyenne suivante :

$$\langle A\rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$$

La dérivée temporelle donne :

$$\frac{\partial\langle A\rangle}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \middle| \hat{A} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{A} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle$$

La variation temporelle de la fonction d'onde Ψ peut être déduite de l'équation de Schrödinger généralisée :

espace direct	espace dual
$\hat{H}\|\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial\|\Psi\rangle}{\partial t}$	$\langle \hat{H}\Psi\| = \langle \Psi\|\hat{H}^{+} = -i\hbar \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\|$
$\|\hat{H}\Psi\rangle = i\hbar \left\| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle$	$\langle \Psi\|\hat{H} = -i\hbar \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\|$, $\hat{H}$ hermitique
$\left\| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\|\hat{H}\Psi\rangle = \frac{1}{i\hbar}\hat{H}\|\Psi\rangle$	$\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\| = -\frac{1}{i\hbar}\langle \Psi\|\hat{H}$

Le remplacement de telle quantité dans $\langle A\rangle$ donne :

$$\begin{aligned}\frac{\partial\langle A\rangle}{\partial t} &= \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \middle| \Psi \right\rangle - \frac{1}{i\hbar}\langle \Psi | \hat{H}\hat{A} | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle \Psi | \hat{A}\hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \middle| \Psi \right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle \Psi | \hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A} | \Psi \rangle = \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \middle| \Psi \right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle \Psi | [\hat{A},\hat{H}] | \Psi \rangle\end{aligned}$$

D'où :

$$\frac{\partial\langle A\rangle}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\left\langle [\hat{A},\hat{H}] \right\rangle$$

De telle variation temporelle d'une grandeur physique A porte le nom du théorème d'Ehrenfest. Les deux dérivations $\partial\langle A\rangle/\partial t$ et $\langle \partial A/\partial t\rangle$ ne sont égales que si les deux opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{H}$ commutent $[\hat{A},\hat{H}] = 0$.

II-5° Représentation matricielle d'un opérateur

Rappelons que dans une base donnée de fonctions d'onde {φ_1, φ_2, …, φ_n}, tout ket $|\Psi\rangle$ et son bra $\langle\Psi|$ peuvent être représentés matriciellement par :

$$|\Psi\rangle = \sum_i^n c_i |\varphi_i\rangle \qquad \Leftrightarrow \qquad |\Psi\rangle = (\varphi)\,(c)$$

$$\langle\Psi| = \sum_i^n c_i^* \langle\varphi_i| \qquad \Leftrightarrow \qquad \langle\Psi| = (c)^+ (\varphi)^+$$

avec :

$$(\varphi) = \left(|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \ldots, |\varphi_n\rangle\right) \qquad (c)^+ = \left(c_1^*, \quad c_2^*, \quad \ldots \quad c_n^*\right)$$

$$(\varphi)^+ = \begin{pmatrix} \langle\varphi_1| \\ \langle\varphi_2| \\ \vdots \\ \langle\varphi_n| \end{pmatrix} \qquad (c) = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

La valeur moyenne d'un opérateur $\hat{A}$ pris dans un état Ψ supposé normé s'écrit alors :

$$\langle A\rangle = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle = (c)^+ (\varphi)^+ \hat{A}\,(\varphi)\,(c) = (c)^+ (A)\,(c)$$

où $(A) = (\varphi)^+ \hat{A}\,(\varphi)$ est la matrice représentative de l'opérateur $\hat{A}$ dans la base (φ) dont ses éléments sont $A_{ij} = \langle\varphi_i|\hat{A}|\varphi_j\rangle$. En effet le produit d'un vecteur colonne par un vecteur ligne:

$$(A) = \begin{pmatrix} \langle\varphi_1| \\ \langle\varphi_2| \\ \vdots \\ \langle\varphi_n| \end{pmatrix} \left(\hat{A}|\varphi_1\rangle, \hat{A}|\varphi_2\rangle, \ldots, \hat{A}|\varphi_n\rangle\right)$$

donne :

$$(A) = \begin{pmatrix} \langle\varphi_1|\hat{A}|\varphi_1\rangle & \langle\varphi_1|\hat{A}|\varphi_2\rangle & \ldots & \langle\varphi_1|\hat{A}|\varphi_n\rangle \\ \langle\varphi_2|\hat{A}|\varphi_1\rangle & \langle\varphi_2|\hat{A}|\varphi_2\rangle & \ldots & \langle\varphi_2|\hat{A}|\varphi_n\rangle \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \langle\varphi_n|\hat{A}|\varphi_1\rangle & \langle\varphi_n|\hat{A}|\varphi_2\rangle & \ldots & \langle\varphi_n|\hat{A}|\varphi_n\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \ldots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \ldots & A_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ A_{n1} & A_{n2} & \ldots & A_{nn} \end{pmatrix}$$

On peut de même rechercher une représentation matricielle de l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{A}|\Psi\rangle = a|\Psi\rangle \qquad \Leftrightarrow \qquad \hat{A}\,(\varphi)\,(c) = a\,(\varphi)\,(c)$$

En multipliant à gauche par l'adjoint $(\varphi)^+$,

$$(\varphi)^+ \hat{A}\,(\varphi)\,(c) = a\,(\varphi)^+ (\varphi)\,(c)$$

on obtient alors : $(A)\,(c) = a\,(S)\,(c)$

Due à la présence de la matrice de recouvrement (S), cette équation n'est pas une équation aux valeurs propres. Pour qu'elle en soit ainsi, il faut choisir une base orthonormée pour ramener (S) à une matrice unité $(S) = (1)$. Dans ce cas, on obtient une véritable équation aux valeurs propres :

$$(A)\,(c) = a\,(c)$$

L'équation matricielle $(A)(c) = a(c)$ traduit en fait un système de n équations homogènes et linéaires :

$$\begin{aligned} A_{11}c_1 + A_{12}c_2 + \cdots + A_{1n}c_n &= ac_1 \\ A_{21}c_1 + A_{22}c_2 + \cdots + A_{2n}c_n &= ac_2 \\ &\cdots\cdots \\ A_{n1}c_1 + A_{n2}c_2 + \cdots + A_{nn}c_n &= ac_n \end{aligned}$$

que l'on peut écrire encore :

$$\begin{aligned} (A_{11} - a)c_1 + A_{12}c_2 + \cdots + A_{1n}c_n &= 0 \\ A_{21}c_1 + (A_{22} - a)c_2 + \cdots + A_{2n}c_n &= 0 \\ &\cdots\cdots \\ A_{n1}c_1 + A_{n2}c_2 + \cdots + (A_{nn} - a)c_n &= 0 \end{aligned}$$

Ce système admet des solutions non nulles seulement si le déterminant correspondant est nul :

$$\begin{vmatrix} (A_{11} - a)c_1 + A_{12}c_2 + \cdots + A_{1n}c_n \\ A_{21}c_1 + (A_{22} - a)c_2 + \cdots + A_{2n}c_n \\ \cdots\cdots \\ A_{n1}c_1 + A_{n2}c_2 + \cdots + (A_{nn} - a)c_n \end{vmatrix} = 0$$

Après développement de ce déterminant, on obtient une équation de degré n en "a" dont sa résolution fournira les n valeurs propres possibles $(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ de la matrice (A). A chaque valeur propre a_i, on doit associer un vecteur propre $(c_1, c_2, \ldots, c_n)$ dont les coefficients s'obtiennent en résolvant le système d'équations correspondant.

III- Classes d'opérateurs en mécanique quantique

III-1° Opérateur linéaire

Un opérateur $\hat{A}$ est dit linéaire si pour tout couple de fonctions Ψ_i et Ψ_j, il vérifie l'égalité suivante :

$$\hat{A}(\lambda_i \Psi_i + \lambda_j \Psi_j) = \lambda_i(\hat{A}\Psi_i) + \lambda_j(\hat{A}\Psi_j)$$

En mécanique quantique, les opérateurs observables qui représentent des grandeurs physiques, tels que l'impulsion $\hat{p}$, le moment cinétique $\hat{L}$, l'hamiltonien $\hat{H}$, …, sont linéaires. Cette linéarité est imposée afin que ces opérateurs satisfassent le principe de superposition des états (*postulat II*).

III-2° Opérateur adjoint

Un opérateur $\hat{A}$ admet son adjoint $\hat{A}^+$, si pour tout couple de fonctions Ψ_i et Ψ_j, il vérifie l'égalité suivante :

$$\langle \Psi_i | \hat{A}^+ | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle^* \qquad \Leftrightarrow \qquad \int \Psi_i^* \hat{A}^+ \Psi_j d\tau = \int \Psi_j \, \hat{A}^* \, \Psi_i^* d\tau$$

Cette égalité peut être retrouvée facilement :

$$\langle \Psi_i | \hat{A}^+ | \Psi_j \rangle = \langle \hat{A}\Psi_i | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{A}\Psi_i \rangle^* = \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle^*$$

Comme les deux intégrales définissent les éléments de la matrice adjointe $(A)^+$ de la matrice (A) et comme l'opération adjoint est l'opération transposée–conjuguée, on a :

$$A^+_{ij} = A^*_{ji}$$

Exemple :

$$(A) = \begin{pmatrix} 1 & 1+i \\ 2-i & 2 \end{pmatrix} \rightarrow (A)^t = \begin{pmatrix} 1 & 2-i \\ 1+i & 2 \end{pmatrix} \rightarrow (A)^{t*} = \begin{pmatrix} 1 & 2+i \\ 1-i & 2 \end{pmatrix} = (A)^+$$

L'opérateur adjoint a une grande importance en mécanique quantique, il sert à définir les vecteurs bra de l'espace dual $\mathcal{E}^*$. En effet, si $|\Psi\rangle$ est un ket propre de l'opérateur $\hat{A}$ dans l'espace direct $\mathcal{E}$,

$$|\Psi\rangle \xrightarrow{\hat{A}} \hat{A}|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle \in \mathcal{E}$$

alors dans l'espace dual $\mathcal{E}^*$, on aura :

$$\langle\Psi| \xrightarrow{\hat{A}^+} \langle\Psi|\hat{A}^+ = \langle\Psi'| \in \mathcal{E}^*$$

Propriétés :

$$|\hat{A}\Psi\rangle = \hat{A}|\Psi\rangle$$

$$\langle\hat{A}\Psi| = \langle\Psi|\hat{A}^+$$

$$\langle\Psi|\hat{A} = \langle\hat{A}^+\Psi|$$

$$(\hat{A}^+)^+ = \hat{A}$$

$$(\lambda\hat{A})^+ = \lambda^*\hat{A}^+$$

$$(\hat{A}+\hat{B})^+ = \hat{A}^+ + \hat{B}^+$$

$$(\hat{A}+i\hat{B})^+ = \hat{A}^+ - i\hat{B}^+$$

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$$

$$[\hat{A},\hat{B}]^+ = [\hat{B}^+,\hat{A}^+]$$

III-3° Opérateur hermitique

Un opérateur $\hat{A}$ est dit hermitique si pour tout couple de fonctions Ψ_i et Ψ_j, il vérifie l'égalité suivante :

$$\langle\Psi_i|\hat{A}|\Psi_j\rangle = \langle\Psi_j|\hat{A}|\Psi_i\rangle^* \quad \Leftrightarrow \quad \int\Psi_i^*\hat{A}\Psi_j d\tau = \int\Psi_j\,\hat{A}^*\,\Psi_i^* d\tau$$

Autrement dit, un opérateur est hermitique s'il est égal à son propre adjoint (hermitique ≡ auto–adjoint) :

$$\hat{A} = \hat{A}^+$$

Dans la formulation matricielle, une matrice est hermitique si les éléments diagonaux sont réels, et les extra–diagonaux sont transposés conjugués l'un de l'autre :

$$A_{ii} = A^*_{ii}$$
$$A_{ij} = A^*_{ji}$$

Exemple :

$(A) = \begin{pmatrix} 1 & 1+i \\ \alpha & 2 \end{pmatrix}$ La matrice n'est est hermitique, c'est-à-dire $(\hat{A}) = (\hat{A})^+$, que si $\alpha = 1-i$.

En mécanique quantique, on impose que les opérateurs observables représentant les grandeurs physiques (impulsion $\hat{p}$, moment cinétique $\hat{L}$, hamiltonien $\hat{H}$, …) d'être hermitiques afin que leurs valeurs propres soient réelles, c'est-à-dire soient mesurables.

Propriétés :

- les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles et les vecteurs propres sont mutuellement orthogonaux,
- les fonctions propres d'un opérateur hermitique forment une base orthonormée complète,
- Si deux opérateurs hermitiques commutent, ils admettent un système commun de fonctions propres, et inversement si deux opérateurs hermitiques admettent un système commun de fonctions propres ils commutent,
- Si deux opérateurs $\hat{A}$ et $\hat{B}$ sont hermitiques, leurs transformés $\hat{A}+i\hat{B}$ et $\hat{A}-i\hat{B}$ sont adjoints l'un de l'autre.

Exemple :
Montrons que l'opérateur $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$ est hermitique sachant que $x \in \left]-\infty,+\infty\right[$.
La propriété d'hermiticité de $\hat{p}_x$ impose que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi_m dx \quad = \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi_n\right)^* dx$$

Intégrons par partie le membre de gauche :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi_m dx = -i\hbar\left[\Psi_n^*\Psi_m\right]_{-\infty}^{+\infty} + i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m\frac{\partial}{\partial x}\Psi_n^* dx$$

Comme les fonctions Ψ_n et Ψ_m doivent s'annuler à l'infini (finitude des fonctions d'onde), alors le premier crochet est nul. D'où :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_n^*\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi_m dx \;=\; i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m\frac{\partial}{\partial x}\Psi_n^* dx \;=\; \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi_n^* dx \;=\; \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi_n\right)^* dx$$

et la propriété d'hermiticité est démontrée.

IV- Propriétés de parité et applications

IV-1 Notion de parité

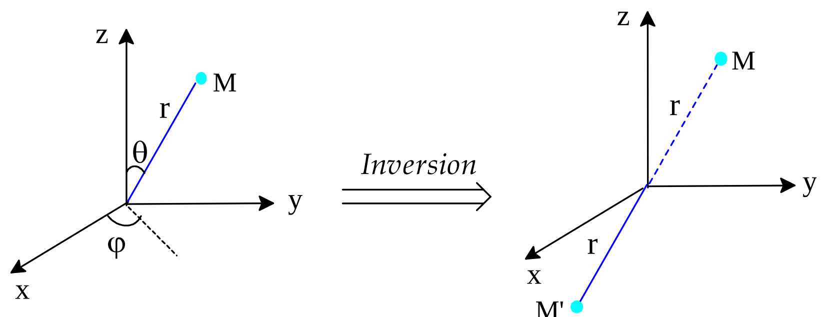
La parité est une propriété de symétrie qui consiste à inverser le signe des coordonnées d'espace d'un point M :

$$(x, y, z) \;\rightarrow\; (-x,-y,-z)$$

ou

$$\vec{r} \;\rightarrow\; -\vec{r}$$

avec $\vec{r} = \overrightarrow{OM}$ et $|\vec{r}| = r$



En coordonnées sphériques, l'opération d'inversion est équivalente à une rotation d'angle π autour d'un axe suivie d'une réflexion par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de rotation :

$$r \to r \qquad \theta \to \pi-\theta \qquad \varphi \to \pi+\varphi$$

En mécanique classique, il découle de cette propriété le principe de conservation de parité qui s'énonce :

> "les lois physiques ne se modifient pas lors de l'opération d'inversion des coordonnées d'espace d'un point matériel par rapport à l'origine"

Ainsi, les grandeurs physiques, comme l'énergie totale, moment cinétique, impulsion, … conservent leurs valeurs ou leurs normes après la transformation subie.

En mécanique quantique, la parité est d'une importance capitale puisqu'elle permet d'étudier le comportement des fonctions d'onde lors de l'opération d'inversion et par suite elle importe des importantes simplifications des intégrales. Cette opération d'inversion en mécanique quantique est décrite par un opérateur $\hat{P}$ unitaire tel que :

$$\hat{P}^2 = 1$$

appelé opérateur parité. Il consiste à transformer une fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ en une autre fonction $\Psi(-\vec{r})$ de coordonnées renversées :

$$\hat{P}\Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r})$$

Comme $\hat{P}$ est supposé unitaire, ses valeurs propres sont simplement +1 ou -1 :

$$\hat{P}\Psi(\vec{r}) = \pm\Psi(\vec{r}) \qquad \Rightarrow \qquad \Psi(-\vec{r}) = \pm\Psi(\vec{r})$$

Les états pour lesquels $\Psi(-\vec{r}) = +\Psi(\vec{r})$ sont appelés états pairs, et ceux pour lesquels $\Psi(-\vec{r}) = -\Psi(\vec{r})$ sont des états impairs.

Exemples : $\Psi(x) = \sin x$ impaire $\qquad \Psi(x) = x\sin x$ paire

$\Psi(x) = e^{-x^2}$ paire $\qquad \Psi(x) = xe^{-x^2}$ impaire

Pour le calcul des intégrales, cette propriété de parité apporte de grandes simplifications puisqu'elle permet à n'étudier les fonctions que sur la moitié de leur intervalle de définition, l'autre moitié étant déduite par symétrie. En effet, si [-a,+a] est l'intervalle servant pour l'étude d'une fonction f(x) donnée, deux cas se présentent :

- si f(x) est pair, on a :

$$\int_{-a}^{+a} f(x)\,dx = \int_{-a}^{0} f(x)\,dx + \int_{0}^{+a} f(x)\,dx = 2\int_{0}^{+a} f(x)\,dx$$

- si f(x) est impair, on a :

$$\int_{-a}^{+a} f(x)\,dx = \int_{-a}^{0} f(x)\,dx + \int_{0}^{+a} f(x)\,dx = -\int_{0}^{+a} f(x)\,dx + \int_{0}^{+a} f(x)\,dx = 0$$

Dans le cas d'une intégrale portée sur le produit de deux fonctions $f_1(x)$ et $f_2(x)$, on a :

$$\int_{-a}^{+a} f_1(x)f_2(x)dx \begin{cases} = 0 & \text{si} \quad f_1(x)f_2(x) \quad \text{impair} \\ \neq 0 & \text{si} \quad f_1(x)f_2(x) \quad \text{pair} \end{cases}$$

Ces résultats peuvent être appliqués au cas des intégrales ou éléments de matrice en mécanique quantique selon le corollaire suivant :

Corollaire 1 :

" L'intégrale $\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle = \int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j d\tau$ est non nulle seulement si le produit $\Psi_i^* \hat{A} \Psi_j$ est pair par inversion du signe des coordonnées d'espace"

Si l'opérateur $\hat{A}$ est invariant sous l'effet de l'opération d'inversion (par exemple $\hat{A}(x) = \hat{A}(-x)$), la valeur de l'intégrale suit le corollaire 2 :

Corollaire 2 :

" L'intégrale $\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle$ est non nulle seulement si le produit $\Psi_i^* \Psi_j$ est pair par inversion du signe des coordonnées de position"

IV-2° Applications

Cas d'une particule oscillante :

Considérons une particule de masse m réalisant des oscillations harmoniques suivant l'axe x. Son hamiltonien est :

$$\hat{H} = \hat{T} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

L'origine O (x=0) de l'axe x'Ox constitue le centre d'inversion du système. On voit que les deux termes de $\hat{H}$, énergie cinétique $\hat{T}$ et potentiel V, se conservent lors de l'opération d'inversion :

$$\hat{T}(x) = \hat{T}(-x) \qquad V(x) = V(-x)$$

car elles impliquent des quantités x^2. Par suite, l'hamiltonien est invariant $\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$ sous l'opération d'inversion et ses fonctions propres $\Psi_i(x)$ sont soit paires soit impaires. Considérons les trois premières fonctions propres de $\hat{H}$:

$$\Psi_1 = N_1\, e^{-\alpha x^2/2}$$
$$\Psi_2 = N_2\, x\, e^{-\alpha x^2/2}$$
$$\Psi_3 = N_3\, (2\alpha x^2 - 1)\, e^{-\alpha x^2/2}$$

On voit que Ψ_1 et Ψ_3 sont pairs alors que Ψ_2 est impair. Si nous souhaitons calculer les éléments de matrice $H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle$ de l'hamiltonien dans la base $\{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3\}$, on écrit :

$$(H) = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{12} & H_{22} & H_{23} \\ H_{13} & H_{23} & H_{33} \end{pmatrix}$$

Des importantes simplifications peuvent être apportées en faisant appel au corollaire 2 :

$$H_{12} = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_2 \rangle, \quad \Psi_1\Psi_2 \text{ impair} \quad \rightarrow H_{12} = 0$$
$$H_{13} = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle, \quad \Psi_1\Psi_3 \text{ pair} \quad \rightarrow H_{13} \neq 0$$
$$H_{23} = \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_3 \rangle, \quad \Psi_2\Psi_3 \text{ impair} \quad \rightarrow H_{23} = 0$$

D'où :

$$(H) = \begin{pmatrix} H_{11} & 0 & H_{13} \\ 0 & H_{22} & 0 \\ H_{13} & 0 & H_{33} \end{pmatrix}$$

On peut aussi utiliser les propriétés de parité pour le calcul explicite des éléments de la matrice (H). Par exemple, pour l'élément H_{11}, on a :

$$H_{11} = \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 | \Psi_1 \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\langle \Psi_1 | \frac{d^2}{dx^2} | \Psi_3 \rangle + \frac{k}{2}\langle \Psi_1 | x^2 | \Psi_1 \rangle$$

Après dérivation et substitution, l'élément matriciel prend l'expression suivante :

$$H_{11} = -\frac{\hbar^2\alpha}{2m}\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle + \left(\frac{k}{2} - \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}\right)\langle \Psi_1 | x^2 | \Psi_1 \rangle$$

Ainsi, on peut utiliser la propriété de parité des fonctions pour écrire :

$$\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = N_1^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = 2N_1^2 \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = N_1^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\langle \Psi_1 | x^2 | \Psi_1 \rangle = N_1^2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = 2N_1^2 \int_0^{+\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{N_1^2}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

La même démarche peut être appliquée aux autres éléments H_{13}, H_{22} et H_{33}.

Cas d'une particule dans un champ de potentiel central :

Considérons une particule de masse m se mouvant dans un champ de potentiel de type central, l'électron de l'atome d'hydrogène en est un exemple. L'hamiltonien de tel système est :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)$$

Comme V(r) est à symétrie sphérique ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$), l'hamiltonien est invariant sous l'opération de symétrie. Les fonctions propres $\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$ de $\hat{H}$ s'écrivent comme le produit des fonctions radiales $R_{n\ell}(r)$ et angulaires $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ (*voir chapitres suivants*) :

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

où n, ℓ et m sont les nombres quantiques principal, orbital et magnétique des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène.

Comme l'opération d'inversion transforme les coordonnées (r, θ, φ) en (r, π-θ, π+φ), la fonction radiale $R_{n\ell}(r)$ est invariante, alors que la fonction angulaire $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ peut changer de signe. On peut montrer que l'application de l'opérateur parité $\hat{P}$ à $\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)$ donne :

$$\hat{P}\Psi_{n\ell m} = (-1)^\ell \Psi_{n\ell m} \quad \Leftrightarrow \quad \Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = (-1)^\ell \Psi_{n\ell m}(r,\pi-\theta,\pi+\varphi)$$

La parité des états propres de l'atome d'hydrogène est donc $(-1)^\ell$, c'est-à-dire si ℓ pair $\Psi_{n\ell m}$ est pair, et inversement si ℓ impair $\Psi_{n\ell m}$ est impair.

Sachant que ℓ décrit la symétrie des orbitales atomiques :

ℓ	0	1	2	3	4	5	…
symétrie	s	p	d	f	g	h	…

alors les états atomiques s, d, g sont pairs et les états p, f, h sont impairs. D'après les expressions des premières orbitales atomiques 1s, 2s et 2p de l'atome d'hydrogène :

$$1s = N_{1s} e^{-r/a_0}$$

$$2s = N_{2s}(2a_0 - r)\, e^{-r/2a_0}$$

$$2p_z = N_{2p} r\, e^{-r/2a_0} \cos\theta$$

on voit que lors de l'opération d'inversion seul le terme $\cos\theta$ change de signe, alors que $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ demeure toujours positive. En effet,

$$\cos(\pi - \theta) = \cos\pi\cos\theta - \sin\pi\sin\theta = -\cos\theta$$

et l'orbitale $2p_z$ est impaire.

Chapitre III
Théorie du moment cinétique

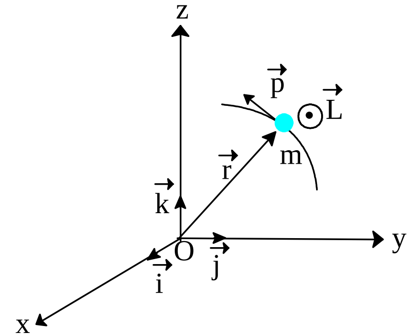
Le moment cinétique est une grandeur qui caractérise le mouvement angulaire des particules dans l'espace, il intervient principalement dans la résolution de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène et du rotateur diatomique ainsi que dans la caractérisation de la symétrie des états électroniques des atomes et molécules diatomiques. On distingue dans la physique des particules trois classes de moments cinétiques: moment cinétique orbital L, moment cinétique de spin S et moment cinétique total J.

I- Moment cinétique orbital

I-1° Définition

En mécanique classique à un point matériel se mouvant avec une vitesse $\vec{v}$ autour d'un point fixe O est associé un moment cinétique $\vec{L}$ donné par :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v} = \vec{r} \wedge \vec{p}$$



où $\vec{r}$ est le rayon vecteur définissant la position de la masse m relative au centre O et $\vec{p}$ le vecteur impulsion. Dans le repère trirectangle Oxyz portant les vecteurs unitaires $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ selon les trois axes, les vecteurs $\vec{r}$, $\vec{p}$ et $\vec{L}$ se définissent par :

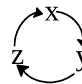
$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}, \quad \vec{p} = p_x\vec{i} + p_y\vec{j} + p_z\vec{k}, \quad \vec{L} = L_x\vec{i} + L_y\vec{j} + L_z\vec{k}$$

Compte tenu de la définition du produit vectoriel, le moment cinétique s'écrit sous la forme d'un déterminant :

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

Après développement de ce déterminant, on obtient les trois composantes classiques de ce moment :

$$L_x = yp_z - zp_y$$
$$Ly = zp_x - xp$$
$$L_z = xp_y - yp_x$$



Notons qu'en partant, par exemple, de l'expression de la première composante L_x, les deux autres peuvent s'obtenir simplement par permutation circulaire des indices x, y et z. Le module du vecteur moment cinétique $|\vec{L}|$ se définit à partir de son carré :

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

ou à partir de :

$$|\vec{L}| = |\vec{r}|\,|\vec{p}| \sin\alpha$$

α étant l'angle que fait le vecteur position $\vec{r}$ avec l'impulsion $\vec{p}$. Si une particule est astreinte à se mouvoir sur un cercle de rayon r fixe, on a α=90° et le moment cinétique devient simplement L = rp = mvr.

Pour passer aux expressions quantiques, on applique le principe de correspondance en substituant p_q par son l'opérateur associé $\hat{p}_q = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q}$, ce qui donne :

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$
$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad \text{avec} \quad \hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$
$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

En physique, on choisit souvent l'axe Oz comme axe privilégié par rapport auquel les deux directions Ox et Oy jouent des rôles équivalents. Ainsi, le jeu des trois composantes $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ peut être remplacé de façon équivalente par le jeu des opérateurs $\hat{L}_+, \hat{L}_-, \hat{L}_z$ tels que :

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$$
$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$
$$\hat{L}_z = \hat{L}_z$$

$\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ sont appelés opérateur escalateurs. Etant donné que $\hat{L}_x$ et $\hat{L}_y$ sont hermitiques, les deux opérateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ sont adjoint l'un de l'autre :

$$(\hat{L}_+)^+ = \hat{L}_- \qquad\qquad (\hat{L}_-)^+ = \hat{L}_+$$

I-2° Relations de commutation

En faisant usage aux définitions ci-dessus des composantes du moment cinétique, on peut démontrer facilement les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$
$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$$
$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

Ainsi, les trois composantes du moment cinétique ne commutent pas. En conséquence, elles ne sont pas mesurables simultanément et ne possèdent pas de système commun de fonctions propres. En revanche, chacune de ces composantes commute avec le carré du moment cinétique :

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_q] = 0 \qquad\qquad q = x, y, \text{ou } z$$

Il est donc possible de mesurer simultanément le carré du moment cinétique et l'une de ses trois composantes. Cela signifie qu'ils admettent un système commun de fonctions propres. En particulier, si Ψ est fonction propre de $\hat{L}^2$, il l'est également pour $\hat{L}_z$:

$$\hat{L}^2\Psi = a\Psi$$
$$\hat{L}_z\Psi = b\Psi$$

Avec les opérateurs escalateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$, on peut retrouver facilement les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{L}_+,\hat{L}_x] = -[\hat{L}_-,\hat{L}_x] = \hbar\hat{L}_z$$
$$[\hat{L}_+,\hat{L}_y] = [\hat{L}_-,\hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$
$$[\hat{L}_+,\hat{L}_z] = -\hbar\hat{L}_+, \qquad [\hat{L}_-,\hat{L}_z] = +\hbar\hat{L}_-$$
$$[\hat{L}_+,\hat{L}_-] = \hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_+,\hat{L}^2] = [\hat{L}_-,\hat{L}^2] = 0$$

Le carré du moment cinétique $\hat{L}^2$ est défini soit à partir des trois composantes $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

soit à partir du jeu d'opérateurs $\hat{L}_+, \hat{L}_-, \hat{L}_z$:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_z(\hat{L}_z - \hbar)$$
$$\hat{L}^2 = \hat{L}_-\hat{L}_+ + \hat{L}_z(\hat{L}_z + \hbar)$$

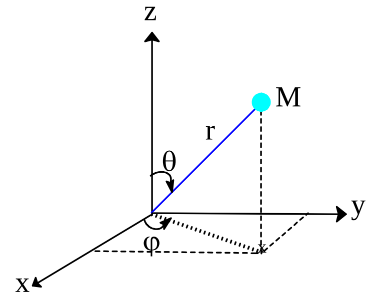
La première relation, par exemple, se démontre de la manière suivante :

$$\hat{L}_+\hat{L}_- = (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\hat{L}_x - i\hat{L}_y = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 - i(\hat{L}_x\hat{L}_y - \hat{L}_y\hat{L}_x) = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - i(i\hbar\hat{L}_z) = \hat{L}^2 - \hat{L}_z(\hat{L}_z + \hbar)$$

I-3° Expressions en coordonnées sphériques

Un point M de l'espace peut être repéré soit par ses coordonnées cartésiennes (x, y, z) soit par ses coordonnées sphériques (r, θ, φ). La relation entre ces deux systèmes de coordonnées est :

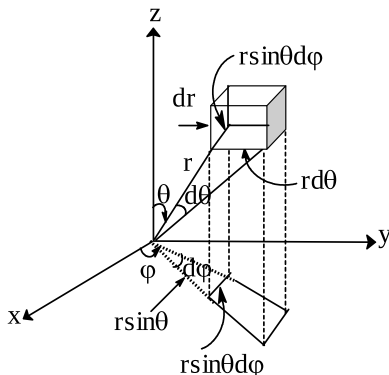
$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi \qquad \text{avec} \qquad \begin{cases} 0 \le r \le \infty \\ 0 \le \theta \le \pi \\ 0 \le \varphi \le 2\pi \end{cases}$$
$$z = r\cos\theta$$

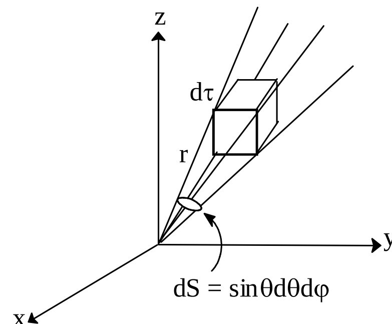


L'élément de volume $d\tau = dxdydz$ entourant un point M a pour expression en coordonnées sphériques :

$$d\tau = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

où on y est identifie l'expression de l'angle solide $dS = \sin\theta d\theta d\varphi$, angle sous lequel un solide est repéré.





Pour pouvoir exprimer les composantes $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$ en coordonnées sphériques, on doit d'abord établir les dérivées partielles $\partial/\partial q$ (avec q=x,y,z) en fonction de ces coordonnées. Pour cela, on utilise les relations courantes de changement de variables :

$$\frac{\partial}{\partial q} = \left(\frac{\partial r}{\partial q}\right)\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial q}\right)\frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q}\right)\frac{\partial}{\partial \varphi} \qquad q = x, y, z$$

$$d\Omega = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z}\right)dz \qquad \Omega = r, \theta, \varphi$$

D'abord partant de la relation $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ et calculons sa dérivée :

$$2rdr = 2xdx + 2ydy + 2zdz$$
$$dr = \left(\frac{x}{r}\right)dx + \left(\frac{y}{r}\right)dy + \left(\frac{z}{r}\right)dz$$

ensuite comparant à la différentielle totale :

$$dr = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)dz$$

nous en déduisons :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial r}{\partial x} = \dfrac{x}{r} = \sin\theta\cos\varphi \\ \dfrac{\partial r}{\partial y} = \dfrac{y}{r} = \sin\theta\sin\varphi \\ \dfrac{\partial r}{\partial z} = \dfrac{z}{r} = \cos\theta \end{cases}$$

De même en partant de la relation cosθ = z/r, nous en déduisons :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \theta}{\partial x} = \dfrac{xz}{r^3\sin\theta} = \dfrac{\cos\theta\cos\varphi}{r} \\ \dfrac{\partial \theta}{\partial y} = \dfrac{yz}{r^3\sin\theta} = \dfrac{\cos\theta\sin\varphi}{r} \\ \dfrac{\partial \theta}{\partial z} = \dfrac{z^2 - r^2}{r^3\sin\theta} = -\dfrac{\sin\theta}{r} \end{cases}$$

Enfin à partir de la relation tgφ = y/x, nous obtenons :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \varphi}{\partial x} = -\dfrac{y\cos^2\varphi}{x^2} = -\dfrac{\sin\varphi}{r\sin\theta} \\ \dfrac{\partial \varphi}{\partial y} = \dfrac{\cos^2\varphi}{x} = \dfrac{\cos\varphi}{r\sin\theta} \\ \dfrac{\partial \varphi}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

En substituant les relations ainsi obtenues dans les expressions $\partial/\partial q$ (avec q=x,y,z), on obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial x} = (\sin\theta\cos\varphi)\dfrac{\partial}{\partial r} + \left(\dfrac{\cos\theta\cos\varphi}{r}\right)\dfrac{\partial}{\partial\theta} - \left(\dfrac{\sin\varphi}{r\sin\theta}\right)\dfrac{\partial}{\partial\varphi} \\ \dfrac{\partial}{\partial y} = (\sin\theta\sin\varphi)\dfrac{\partial}{\partial r} + \left(\dfrac{\cos\theta\sin\varphi}{r}\right)\dfrac{\partial}{\partial\theta} + \left(\dfrac{\cos\varphi}{r\sin\theta}\right)\dfrac{\partial}{\partial\varphi} \\ \dfrac{\partial}{\partial z} = (\cos\theta)\dfrac{\partial}{\partial r} - \left(\dfrac{\sin\theta}{r}\right)\dfrac{\partial}{\partial\theta} \end{cases}$$

En substituant ces dérivées partielles dans les expressions des composantes du moment cinétique,

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \qquad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right), \qquad \hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

on obtient les expressions en coordonnées sphériques que nous recherchons :

$$\hat{L}_x = i\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_y = i\hbar\left(-\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot g\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

De même, on peut exprimer les opérateurs $\hat{L}_+$, $\hat{L}_-$ et $\hat{L}^2$ dans ce même système de coordonnées :

$$\hat{L}_+ = \hbar\, e^{+i\varphi}\left(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot g\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_- = \hbar\, e^{-i\varphi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot g\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

Remarquons que l'opérateur $\hat{L}^2$ peut s'exprimer en fonction de $\hat{L}_z$:

$$\hat{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2\theta}$$

On voit que la dépendance en φ de $\hat{L}^2$ est entièrement contenue dans le terme $\hat{L}_z^2$.

Faisons remarquer que les opérateurs du moment cinétique orbital $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$, $\hat{L}_+$, $\hat{L}_-$ et $\hat{L}^2$ s'expriment uniquement en fonction des variables angulaires θ et φ, ils sont indépendants de la variable radiale r, et c'est pour cette raison que le moment cinétique orbital est appelé aussi "moment angulaire".

I-4° Relation avec l'hamiltonien de Schrödinger

Considérons une particule soumise à un potentiel de type central $V(r)$ et se mouvant dans l'espace tridimensionnel $Oxyz$. L'opérateur hamiltonien correspondant est :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)$$

où $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ est le Laplacien exprimé en coordonnées cartésiennes. Le fait que le potentiel V(r) est de type sphérique, on est amené à exprimer Δ en coordonnées sphériques :

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

La partie entre parenthèse peut s'exprimer en fonction de l'opérateur $\hat{L}^2$:

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

Ainsi, l'hamiltonien prend la forme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r)$$

On voit que la dépendance angulaire θ et φ dans $\hat{H}$ est entièrement contenue dans le terme $\hat{L}^2$.

On peut montrer facilement les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$$
$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$$
$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Les trois opérateurs $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ commutent deux à deux, ils possèdent donc un système commun de fonctions propres. Soit $\Psi(r,\theta,\varphi)$ une fonction commune, on peut écrire :

$$\hat{H}\Psi(r,\theta,\varphi) = E\Psi(r,\theta,\varphi)$$
$$\hat{L}^2\Psi(r,\theta,\varphi) = a\Psi(r,\theta,\varphi)$$
$$\hat{L}_z\Psi(r,\theta,\varphi) = b\Psi(r,\theta,\varphi)$$

Comme $\hat{L}^2$ n'agit que sur les variables angulaires (θ,φ), on peut procéder à la séparation des variables en posant :

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$$

tel que :

$$\hat{H}RY = ERY$$
$$\hat{L}^2 Y = aY$$
$$\hat{L}_z Y = bY$$

De même, comme $\hat{L}_z$ n'agit que sur la variable φ, on cherche aussi des solutions de la forme:

$$Y(\theta,\varphi) = F(\theta)\Phi(\varphi)$$

tel que :

$$\hat{L}^2 F\Phi = aF\Phi$$
$$\hat{L}_z\Phi = b\Phi$$

Finalement, la fonction d'onde d'une particule dans un potentiel central est formée du produit de trois fonctions d'onde indépendantes :

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi) = R(r)F(\theta)\Phi(\varphi)$$

Pour la normalisation de telle fonction, on peut procéder à la séparation des intégrales comme suit :

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int\Psi^*\Psi d\tau = \iiint\Psi^*\Psi r^2\sin\theta dr d\theta d\varphi = \int R^*Rr^2dr\iint Y^*Y\sin\theta d\theta d\varphi = \int R^*Rr^2dr\int Y^*YdS$$

D'où :

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \langle R|R\rangle\langle Y|Y\rangle \quad \text{avec} \quad \begin{cases}\langle R|R\rangle = \int R^*R\, r^2dr \\ \langle Y|Y\rangle = \iint Y^*Y\sin\theta d\theta d\varphi\end{cases}$$

Ainsi, lorsqu'il s'agit de calculer le produit scalaire, il est nécessaire de tenir compte correctement des éléments d'intégration r^2dr pour la partie radiale $R(r)$ et $dS = \sin\theta d\theta$ pour la partie angulaire $Y(\theta,\varphi)$. L'intégrale relative à la partie angulaire peut aussi se séparer en produit des intégrales relatives aux variables θ et φ :

$$\langle Y|Y\rangle = \iint Y^*Y\sin\theta\, d\theta d\varphi = \int F^2(\theta)\sin\theta\, d\theta\int\Phi^*\Phi\, d\varphi$$

Exemple:

Normalisons la fonction radiale et la fonction angulaire suivantes :

$$R(r) = Ne^{-r/a_0}, \qquad Y(\theta,\varphi) = N'\cos\theta$$

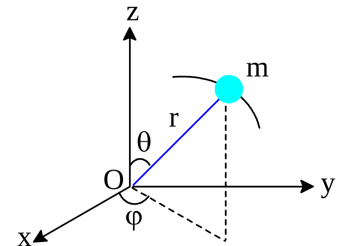
sachant que $\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x}dx = \dfrac{n!}{\alpha^{n+1}}$.

$$\langle R|R\rangle = \int_0^\infty R^2r^2dr = N^2\int_0^\infty r^2e^{-2r/a_0}dr = N^2\left(\frac{2!}{(2/a_0)^3}\right) = N^2\left(\frac{a_0^3}{4}\right) = 1 \rightarrow \quad N = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}$$

$$\langle Y|Y\rangle = \int_0^\pi\int_0^{2\pi} Y^2\sin\theta d\theta d\varphi = N'^2\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\cos^2\theta\sin\theta d\theta d\varphi = \int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^\pi\cos^2\theta\sin\theta d\theta$$

$$= N'^2\,[\varphi]_0^{2\pi}\left[-(\cos^3\theta)/3\right]_0^\pi = N'^2\,(2\pi)\,(2/3) = 1 \qquad \rightarrow \quad N' = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}$$

Rotateur rigide :



Un rotateur rigide est un système physique dont une masse m est libre d'effectuer des mouvements de rotation par rapport à un point fixe O de l'espace (rotateur spatial) sans aucune déformation de sa distance à l'origine (r fixe). Comme la particule est libre de se mouvoir, son énergie potentielle V(r) est nulle. Dans ces conditions, l'hamiltonien de Schrödinger $\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}r^2\dfrac{\partial}{\partial r} + \dfrac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r)$ se réduit à :

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

où $I = mr^2$ est le moment d'inertie. Les fonctions propres communes aux deux opérateurs $\hat{H}$ et $\hat{L}^2$ s'obtiennent par la résolution de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\hat{H}Y(\theta,\varphi) = EY(\theta,\varphi)$$

c'est-à-dire :

$$\hat{L}^2 Y(\theta,\varphi) = 2IEY(\theta,\varphi) \qquad \text{avec} \qquad \hat{L}^2 Y(\theta,\varphi) = aY(\theta,\varphi)$$

Connaissant la valeur propre a de l'opérateur $\hat{L}^2$, on peut donc déduire les énergies propres du rotateur rigide $E = \frac{a}{2I}$.

I-5° Valeurs propres des opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$

Il s'agit de déterminer les valeurs a et b associées respectivement à $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$:

$$\hat{L}^2 Y = aY$$
$$\hat{L}_z Y = bY$$

Etant donné que le moment cinétique a la dimension de la constante $\hbar$, on peut toujours choisir a et b sous les formes suivantes :

$$a = \hbar^2 k$$
$$b = \hbar m$$

tel que k et m sont des nombres sans dimensions et nécessairement réelles car ils correspondent à des opérateurs hermétiques. D'où :

$$\hat{L}^2 Y = \hbar^2 k \; Y$$
$$\hat{L}_z Y = \hbar m \; Y$$

Pour rechercher les nombres k et m, on parte des deux relations suivantes impliquant les opérateurs escalateurs :

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z(\hat{L}_z - \hbar)$$
$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = \hat{L}^2 - \hat{L}_z(\hat{L}_z + \hbar)$$

En supposant que la fonction d'onde Y est normée, les valeurs moyennes correspondant aux deux opérateurs produits s'écrivent :

$$\langle Y | \hat{L}_+ \hat{L}_- | Y \rangle = \hbar^2 [k - m(m-1)]$$
$$\langle Y | \hat{L}_- \hat{L}_+ | Y \rangle = \hbar^2 [k - m(m+1)]$$

Compte tenu de la propriété adjoint d'un ket $\langle \Psi | \hat{A} = \langle \hat{A}^+ \Psi |$, on peut écrire :

$$\langle \hat{L}_- Y | \hat{L}_- | Y \rangle = \hbar^2 [k - m(m-1)]$$
$$\langle \hat{L}_+ Y | \hat{L}_+ | Y \rangle = \hbar^2 [k - m(m+1)]$$

Les deux quantités correspondent aux normes des fonctions $\hat{L}_+ Y$ et $\hat{L}_- Y$ qui doivent être nécessairement des quantités positives ou nulles. Il vient :

$$k - m(m-1) \geq 0 \qquad\qquad m^2 - m - k \leq 0$$
$$\Leftrightarrow$$
$$k - m(m+1) \geq 0 \qquad\qquad m^2 + m - k \leq 0$$

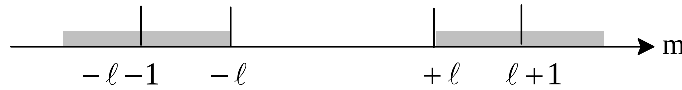
On obtient alors deux inéquations de second degré en m dont leurs racines doivent obéir aux deux inégalités suivantes :

$$\frac{1-\sqrt{\Delta}}{2} \leq m \leq \frac{1+\sqrt{\Delta}}{2}$$
$$\frac{-1-\sqrt{\Delta}}{2} \leq m \leq \frac{-1+\sqrt{\Delta}}{2}$$

où Δ=1+4k est le discriminant commun aux deux inéquations, il doit être un nombre réel et positif pour que le nombre m soit réel. Si l'on pose $\ell = (-1+\sqrt{\Delta})/2$, c'est-à-dire $k = \ell(\ell+1)$, il vient :

$$-\ell \leq m \leq \ell+1$$
$$-\ell-1 \leq m \leq \ell$$

Vérifiant graphiquement ces deux inégalités :



On voit que les deux inégalités ne sont simultanément vérifiées que si le nombre m satisfait la condition :

$$-\ell \leq m \leq +\ell$$

Il s'en suit que m prend $2\ell+1$ valeurs possibles. Finalement les deux équations aux valeurs propres s'écrivent :

$$\hat{L}^2 Y = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y$$
$$\hat{L}_z Y = \hbar m Y$$

Nous verrons plus bas que le nombre m doit être un entier positif, négatif ou nul, et le nombre ℓ doit être strictement positif ou nul.

I-6° Fonctions propres des opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$

Pour trouver les fonctions propres $Y(\theta, \varphi)$, on est amené à résoudre simultanément les deux équations aux valeurs propres relatives aux opérateurs $\hat{L}_z$ et $\hat{L}^2$:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial Y}{\partial \varphi} = \hbar m Y$$
$$\left(-\hbar^2 \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\hat{L}_z^2}{\sin^2\theta}\right) Y = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y$$

Après substitution de $\hat{L}_z^2 Y$ par $\hbar^2 m^2 Y$ et simplifications, nous obtenons :

$$\frac{\partial Y}{\partial \varphi} = imY$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]Y = 0$$

Etant donné que les nombres ℓ et m sont justes des paramètres dans ces équations, les fonctions $Y(\theta,\varphi)$ doivent être recherchées pour chaque jeu de ces paramètres, elles porteront donc les labelles ℓ et m :

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) \equiv |\ell, m\rangle$$

De telles fonctions sont appelées les harmoniques sphériques. En procédant à la séparation des variables en posant :

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = F_{\ell,m}(\theta)\,\Phi_m(\varphi)$$

on obtient :

$$\frac{d\Phi_m}{d\varphi} = im\Phi_m$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dF_{\ell,m}}{d\theta}\right) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]F_{\ell,m} = 0$$

<u>Solutions de l'équation en φ</u> :

Les solutions de la première équation sont immédiates, elles sont de la forme :

$$\Phi_m(\varphi) = N\,e^{im\varphi}$$

La normalisation de cette fonction permet de déduire le facteur N :

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi_m d\varphi = N^2\int_0^{2\pi}(e^{-im\varphi})(e^{im\varphi})\,d\varphi = N^2\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi N^2 = 1$$

D'où :

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \qquad \text{avec} \qquad 0 \le \varphi \le 2\pi$$

Dans l'intervalle [0, 2π], on peut vérifier que la fonction Φ_m est continue, finie, carré sommable et dérivable mais pour qu'elle soit uniforme il faut que :

$$\Phi_m(\varphi) = \Phi_m(\varphi + 2\pi)$$

c'est-à-dire :

$$e^{i2\pi m} = \cos(2\pi m) + i\sin(2\pi m) = 1 \qquad \rightarrow \qquad \begin{cases}\cos(2\pi m) = 1\\ \sin(2\pi m) = 0\end{cases}$$

Ainsi, cette condition mathématique impose que le nombre m doit être un entier positif, négatif ou nul :

$$m = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm\ell$$

Par suite, la valeur propre de l'opérateur $\widehat{L}_z$ est quantifiée par le nombre m appelé dans le langage d'atomistique "nombre quantique magnétique". On peut montrer que les fonctions propres $\Phi_m(\varphi)$ forment un système orthonormé complet :

$$\langle\Phi_m|\Phi_{m'}\rangle = \delta_{m,m'}$$

Comme à chaque valeur propre m est associée une seule et unique fonction propre Φ_m, on dit que l'opérateur $\hat{L}_z$ est non dégénéré. Par ailleurs, comme on a m = 0, ±1, ±2, …, $\pm\ell$ le nombre ℓ doit être un entier strictement positif ou nul :

$$\ell = |m| = 0, 1, 2, \ldots$$

appelé nombre quantique orbital (ou nombre quantique secondaire). Ainsi, la valeur propre de l'opérateur $\hat{L}^2$ est quantifiée par le nombre ℓ. Pour une valeur de ℓ donnée, le nombre quantique m prend $2\ell+1$ valeurs possibles et la quantité $2\ell+1$ est appelée multiplicité orbitale.

Solutions de l'équation en θ :

Les fonctions $F_{\ell,m}(\theta)$ s'obtiennent à partir de la seconde équation ci-dessus :

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{dF_{\ell,m}}{d\theta}\right) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right]F_{\ell,m} = 0$$

Effectuons un changement de variable en posant $\xi = \cos\theta$:

$$\frac{d}{d\xi}(1-\xi^2)\frac{dF_{\ell,m}}{d\xi} + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right]F_{\ell,m} = 0$$

On obtient alors une équation différentielle de second ordre et à coefficients variables. Dans la théorie des équations différentielles, l'intégration d'une telle équation possède des solutions de la forme :

$$F_{\ell,m}(\xi) = N_{\ell,m}P_\ell^{|m|}(\xi)$$

où $N_{\ell,m}$ est le facteur de normalisation et $P_\ell^{|m|}(\xi)$ le polynôme associé de Legendre ayant les expressions suivantes :

$$N_{\ell,m} = \left[\frac{(2\ell+1)\ \ell-|m|\,!}{2\,(\ell+|m|)\,!}\right]^{1/2}$$

$$P_\ell^{|m|}(\xi) = \frac{(-1)^{\ell+|m|}}{2^\ell\,\ell!}(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\frac{d^{\ell+|m|}}{d\xi^{\ell+|m|}}(1-\xi^2)^{\ell}$$

Finalement, les fonctions $Y_{\ell,m}$ fonctions propres à la fois de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$, s'écrivent :

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) = \frac{N_{\ell,m}}{\sqrt{2\pi}}\ P_\ell^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\varphi}$$

Les harmoniques sphériques forment un système de fonctions propres orthonormées :

$$\langle Y_{\ell,m}|Y_{\ell',m'}\rangle = \langle F_{\ell,m}|F_{\ell',m'}\rangle\langle\Phi_m|\Phi_{m'}\rangle = \delta_{\ell,\ell'}\delta_{m,m'}$$

Les expressions explicites des premières harmoniques sphériques sont données dans le tableau suivant :

ℓ	m	$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$	Orbitale atomique
0	0	$Y_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	s
1	0	$Y_{1,0}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$	p_z
1	±1	$Y_{1,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$	$(p_x\ p_y)$
2	0	$Y_{2,0}=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	d_{z^2}
2	±1	$Y_{2,\pm1}=\mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$	(d_{xz}, d_{yz})
2	±2	$Y_{2,\pm1}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$	$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

Remarquons que les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)=F_{\ell,m}(\theta)\,\Phi_m(\varphi)$ sont réelles lorsque m=0 et complexes lorsque m≠0; ceci découle de la forme des fonctions $\Phi_m(\varphi)$. En pratique, les harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$ décrivent la partie angulaire des orbitales atomiques d'un atome monoélectronique $\Psi_{n\ell m}=R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ de type ns, np ou nd :

n : nombre quantique principal $(n = 1,2, \ldots, \infty)$
ℓ : nombre quantique orbital $(0\le \ell \le n-1)$
m : nombre quantique magnétique $(-\ell \le m \le +\ell)$

Partons de l'expression générale des harmoniques sphériques :

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)=N_{\ell,m}\ P_\ell^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\varphi}$$

on peut montrer que l'application de l'opérateur parité $\hat{P}$ à une harmonique sphérique $\hat{P}Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)=Y_{\ell,m}(\pi-\theta,\pi+\varphi)$ conduit à :

$$\hat{P}Y_{\ell,m}=(-1)^\ell\,Y_{\ell,m}$$

La parité des fonctions $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ est $(-1)^\ell$, c'est-à-dire :

$$Y_{\ell,m}(\pi-\theta,\pi+\varphi)=(-1)^\ell\,Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)$$

Si ℓ pair $Y_{\ell,m}$ est pair, et si ℓ impair $Y_{\ell,m}$ est impair. Ces fonctions sont en général d'ordre ℓ en x/r, y/r et/ou z/r. Par exemple, pour les quatre premières harmoniques sphériques on a :

$$Y_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \Psi_1$$

$$Y_{1,0}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} = \Psi_2$$

$$Y_{1,1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{+i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x+iy}{r} = \Psi_3$$

$$Y_{1,-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{-i\varphi} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\frac{x-iy}{r} = \Psi_4$$

On voit que si $Y_{0,0}$ restent inchangé lors de l'inversion (fonction paire) alors $Y_{1,0}, Y_{1,1}$ et $Y_{1,-1}$ changent de signes (fonctions impaires) car x, y, z changent de signe.

Exemple d'application :

Supposons que les quatre premières harmoniques sphériques $Y_{0,0}$, $Y_{1,0}, Y_{1,1}$ et $Y_{1,-1}$ forme une base dénommée $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4\}$ pour exprimer une matrice (A) associée à un opérateur $\hat{A}$ supposé invariant sous toute opération de symétrie. Dans ce cas, les éléments de matrice entre fonctions de parité différente sont nuls et la matrice se réduit à:

$$(A) = \begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ 0 & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ 0 & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{pmatrix}$$

I-7° Action des opérateurs escalateurs sur les harmoniques sphériques

Il s'agit d'établir les deux relations suivantes qui montrent l'action des opérateurs escalateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ sur une harmonique sphérique $Y_{\ell,m}$:

$$\hat{L}_+ Y_{\ell,m} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}\; Y_{\ell,m+1} \qquad m \le \ell$$
$$\hat{L}_- Y_{\ell,m} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}\; Y_{\ell,m-1} \qquad m \ge -\ell$$

Ces équations ne sont pas des équations aux valeurs propres, on voit que $Y_{\ell,m}$ se transforme en $Y_{\ell,m+1}$ sous l'action de $\hat{L}_+$ et en $Y_{\ell,m-1}$ sous l'action de $\hat{L}_-$.

Pour pouvoir démontrer les deux dites équations, on doit d'abord montrer que $\hat{L}_+ Y_{\ell,m}$ et $\hat{L}_- Y_{\ell,m}$ sont fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}_z$. Pour cela, on part du commutateur :

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm \qquad \rightarrow \qquad \hat{L}_z\hat{L}_\pm = \hat{L}_\pm\hat{L}_z \pm \hbar\hat{L}_\pm$$

Appliquons l'opérateur $L_z\hat{L}_+ = \hat{L}_+\hat{L}_z + \hbar\hat{L}_+$ à une fonction $Y_{\ell,m}$:

$$\hat{L}_z(\hat{L}_+ Y_{\ell,m}) = \hat{L}_+(\hat{L}_z Y_{\ell,m}) + \hbar(\hat{L}_+ Y_{\ell,m}) = \hat{L}_+\hbar m Y_{\ell,m} + \hbar\hat{L}_+ Y_{\ell,m}$$

d'où :

$$\hat{L}_z(\hat{L}_+ Y_{\ell,m}) = \hbar(m+1)(\hat{L}_+ Y_{\ell,m})$$

La fonction $\hat{L}_+ Y_{\ell,m}$ est donc fonction propre de l'opérateur $\hat{L}_z$ avec la valeur propre $\hbar(m+1)$. Par ailleurs, on sait qu'une harmonique sphérique $Y_{\ell,m+1}$ est aussi fonction propre de $\hat{L}_z$ avec la même valeur propre $\hbar(m+1)$:

$$\hat{L}_z Y_{\ell,m+1} = \hbar(m+1)\, Y_{\ell,m+1}$$

En comparant à l'équation aux valeurs propres,

$$\hat{L}_z(\hat{L}_+ Y_{\ell,m}) = \hbar(m+1)(\hat{L}_+ Y_{\ell,m})$$

on voit que les deux fonctions $\hat{L}_+ Y_{\ell,m}$ et $Y_{\ell,m+1}$ possèdent la même valeur propre $\hbar(m+1)$, or comme l'opérateur $\hat{L}_z$ est un opérateur non dégénéré, on a nécessairement :

$$\hat{L}_+ Y_{\ell,m} = Y_{\ell,m+1} \qquad \text{ou} \qquad \hat{L}_+ Y_{\ell,m} = c_+ Y_{\ell,m+1}$$

où c_+ est une constante à déterminer. Pour cela, calculons le produit scalaire suivant en supposant que les fonctions $\hat{L}_+Y_{\ell,m}$ sont normées :

$$\left\langle \hat{L}_+Y_{\ell,m} \middle| \hat{L}_+Y_{\ell,m} \right\rangle = c_+^2 \left\langle \hat{L}_+Y_{\ell,m} \middle| \hat{L}_+Y_{\ell,m} \right\rangle = c_+^2$$

On a par ailleurs :

$$\left\langle \hat{L}_+Y_{\ell,m} \middle| \hat{L}_+Y_{\ell,m} \right\rangle = \hbar^2[k - m(m+1)] = \hbar^2[\ell(\ell+1) - m(m+1)]$$

Par identification, on obtient :

$$c_+ = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}$$

et la relation est démontrée :

$$\hat{L}_+Y_{\ell,m} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}\,Y_{\ell,m+1}$$

De la même manière, on démontre la seconde relation concernant l'opérateur $\hat{L}_-$:

$$\hat{L}_-Y_{\ell,m} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}\,Y_{\ell,m-1}$$

Les quantités à l'intérieur de la racine doivent être positives ou nulles, par suite la première relation n'est applicable que si $m \leq \ell$ et la seconde si $m \geq -\ell$:

$$\hat{L}_+Y_{\ell,m} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}\,Y_{\ell,m+1} \qquad \text{si} \quad m \leq \ell$$
$$\hat{L}_-Y_{\ell,m} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}\,Y_{\ell,m-1} \qquad \text{si} \quad m \geq -\ell$$

On remarque que l'action des opérateurs escalateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$ sur une harmonique sphérique $Y_{\ell,m}$ font respectivement monter et descendre le nombre quantique m d'un pas d'unité. D'où l'appellation de $\hat{L}_+$ par l'opérateur de "*montée*" et $\hat{L}_-$ par l'opérateur de "*descente*". Ces deux relations sont très utiles pour la construction d'un jeu complet des harmoniques sphériques associées à une valeur de ℓ donnée mais de m différents. Connaissant par exemple l'expression de $Y_{\ell,m}$, on obtient les expressions des deux jeux de fonctions suivantes :

$$Y_{\ell,m} \overset{\hat{L}_+}{\rightarrow} Y_{\ell,m+1} \overset{\hat{L}_+}{\rightarrow} Y_{\ell,m+2} \quad \ldots\ldots \quad \overset{\hat{L}_+}{\rightarrow} Y_{\ell,\ell}$$
$$Y_{\ell,m} \overset{\hat{L}_-}{\rightarrow} Y_{\ell,m-1} \overset{\hat{L}_-}{\rightarrow} Y_{\ell,m-2} \quad \ldots\ldots \quad \overset{\hat{L}_-}{\rightarrow} Y_{\ell,-\ell}$$

par action respective des opérateurs $\hat{L}_+$ et $\hat{L}_-$. Notons que pour les harmoniques sphériques $Y_{\ell,+\ell}$ et $Y_{\ell,-\ell}$ qui correspondent aux valeurs extrêmes $m = +\ell$ et $m = -\ell$, on a :

$$\hat{L}_+Y_{\ell,\ell} = 0 \qquad \text{et} \qquad \hat{L}_-Y_{\ell,-\ell} = 0$$

mais :

$$\hat{L}_-Y_{\ell,\ell} = \hbar\sqrt{2\ell}\,Y_{\ell,\ell-1} \qquad \text{et} \qquad \hat{L}_+Y_{\ell,-\ell} = \hbar\sqrt{2\ell}\,Y_{\ell,-\ell+1}$$

Afin de distinguer le nombre quantique m de la masse d'une particule m, on notera par la suite le nombre magnétique par m_ℓ. Dans ce cas, les ket propres communs aux opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ se notent simplement par $|\ell, m_\ell\rangle$:

$$\hat{L}^2|\ell, m_\ell\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1)|\ell, m_\ell\rangle \qquad \hat{L}_z|\ell, m_\ell\rangle = \hbar m_\ell|\ell, m_\ell\rangle$$

Remarquons ici qu'un état décrit par un ket $|\ell, m_\ell\rangle$ donné renferme $2\ell+1$ sous–états $|\ell,\ell\rangle, |\ell,\ell-1\rangle, \ldots, |\ell,-\ell\rangle$ appelés composantes. Dans ce cas, $2\ell+1$ est dénommée "multiplicité orbital", c'est-à-dire le nombre de composantes associées à une orbitale de symétrie ℓ. Par exemple, une sous-couche $2p \equiv |1, m_\ell\rangle$ d'un atome renferme trois sous–couches $|1,+1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle$ correspondant aux trois orbitales atomiques $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.

I-8° Moment cinétique d'un système de plusieurs particules

Le moment cinétique d'un système à n particules est défini classiquement par un vecteur $\vec{L}$ somme des vecteurs individuels $\vec{L}(\nu)$ de chaque particule ν :

$$\vec{L} = \sum_{\nu}^{n} \vec{L}(\nu) = \sum_{\nu}^{n} L_x(\nu)\vec{i} + \sum_{\nu}^{n} L_y(\nu)\vec{j} + \sum_{\nu}^{n} L_z(\nu)\vec{k} = L_x\vec{i} + L_y\vec{j} + L_z\vec{k}$$

avec :

$$L_x = \sum_{\nu}^{n} L_x(\nu), \qquad L_y = \sum_{\nu}^{n} \hat{L}_y(\nu), \qquad \hat{L}_z = \sum_{\nu}^{n} L_z(\nu)$$

Les composantes quantiques s'écrivent :

$$\hat{L}_x = \sum_{\nu}^{n} \hat{L}_x(\nu), \qquad \hat{L}_y = \sum_{\nu}^{n} \hat{L}_y(\nu), \qquad \hat{L}_z = \sum_{\nu}^{n} \hat{L}_z(\nu)$$

Les relations de commutations que nous avons établi pour une particule sont valables ici pour un système à plusieurs particules :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$

En effet :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\sum_{\nu} \hat{L}_x(\nu), \sum_{\mu} \hat{L}_y(\mu)] = \sum_{\nu}\sum_{\mu}[\hat{L}_x(\nu), \hat{L}_y(\mu)] = \sum_{\nu}[\hat{L}_x(\nu), \hat{L}_y(\nu)] + \sum_{\nu \neq \mu}\sum[\hat{L}_x(\nu), \hat{L}_y(\mu)]$$

Le second terme où $\nu \neq \mu$ est nul, car les opérateurs individuels $\hat{L}_x(\nu)$ et $\hat{L}_y(\mu)$ qui portent sur des variables ν et μ différentes commutent. D'où :

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = \sum_{\nu}[\hat{L}_x(\nu), \hat{L}_y(\nu)] = i\hbar\sum_{\nu}\hat{L}_z(\nu) = i\hbar\hat{L}_z$$

De même, on peut montrer que $\hat{L}^2$ commute avec chacune des composantes du moment cinétique :

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_q] = 0 \qquad q = x, y \text{ ou } z$$

Le carré du moment cinétique se définit comme le produit de l'opérateur $\hat{L}$ par lui-même :

$$\hat{L}^2 = \hat{L} \bullet \hat{L} = \sum_{\nu}\sum_{\mu}\hat{L}(\nu)\hat{L}(\mu)$$

D'où :

$$\hat{L}^2 = \sum_{\nu}\sum_{\mu}[\hat{L}_x(\nu)\hat{L}_x(\mu) + \hat{L}_y(\nu)\hat{L}_y(\mu) + \hat{L}_z(\nu)\hat{L}_z(\mu)]$$

On peut montrer facilement que l'opérateur $\hat{L}^2$, pour un système à plusieurs particules,

peut se mettre sous la forme suivante :

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_+\hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z$$

c'est-à-dire :

$$\hat{L}^2 = \sum_\nu\sum_\mu \hat{L}_+(\nu)\hat{L}_-(\mu) + \sum_\nu\sum_\mu \hat{L}_z(\nu)\hat{L}_z(\mu) - \hbar\sum_\nu \hat{L}_z(\nu)$$

tels que :

$$\hat{L}_+ = \sum_\nu \hat{L}_+(\nu), \qquad \hat{L}_- = \sum_\nu \hat{L}_-(\nu), \qquad \hat{L}_z = \sum_\nu \hat{L}_z(\nu)$$

Dans le cas d'un système à plusieurs particules, les kets propres communs aux opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ se notent plus simplement par :

$$|L, M_L\rangle$$

où L et M_L sont les nombres quantiques totaux. Dans ce cas, on distingue les équations relatives à une seule particule ν de celles relatives à plusieurs particules :

$$\hat{L}^2(\nu)|\ell, m_\ell\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1)|\ell, m_\ell\rangle$$
$$\hat{L}_z(\nu)|\ell, m_\ell\rangle = \hbar m_\ell|\ell, m_\ell\rangle$$
$$\hat{L}_+(\nu)|\ell, m_\ell\rangle = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}\,|\ell, m_\ell+1\rangle$$
$$\hat{L}_-(\nu)|\ell, m_\ell\rangle = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)}\,|\ell, m_\ell-1\rangle$$
$$-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$$
$$m_\ell = 0, \pm 1, \ldots, \pm\ell$$
$$\ell = |m_\ell|_{max}$$

$$\hat{L}^2|L, M_L\rangle = \hbar^2 L(L+1)|L, M_L\rangle$$
$$\hat{L}_z|L, M_L\rangle = \hbar M_L|L, M_L\rangle$$
$$\hat{L}_+|L, M_L\rangle = \hbar\sqrt{L(L+1) - M_L(M_L+1)}\,|L, M_L+1\rangle$$
$$\hat{L}_-|L, M_L\rangle = \hbar\sqrt{L(L+1) - M_L(M_L-1)}\,|L, M_L-1\rangle$$
$$-L \leq M_L \leq +L$$
$$M_L = \sum_\nu m_\ell(\nu)$$
$$L = \sum_\nu \ell(\nu), \sum_\nu \ell(\nu) - 1, \ldots \geq 0$$

Dans la série $L = \sum\ell(\nu), \sum\ell(\nu) - 1, \ldots \geq 0$, le nombre L varie de pas d'unité à partir de sa valeur maximale $L(\text{max}) = \sum\ell(\nu)$ jusqu'au dernier nombre qui doit être nécessairement positif ou nul. Cela revient aussi à écrire la série comme suit :

$$L(\text{max}),\ L(\text{max}) - 1,\ \ldots,\ \geq\ 0$$

Pour L donné, il existe 2L+1 kets $|L, M_L\rangle$, c'est-à-dire $|L, L\rangle, |L, L-1\rangle, \ldots, |L, -L\rangle$, formant ce qu'on appelle les microétats, c'est-à-dire les composantes possibles de l'état.

Exemple :
On considère un système à deux électrons dans une configuration p^2. La sous-couche p est de symétrie $\ell = 1$ et chaque électron peut occuper l'une des trois orbitales atomiques p_x, p_y et p_z représentées par les kets :

$$|1,\ 1\rangle,\ |1,\ 0\rangle \text{ et } |1, -1\rangle$$

Les différents états $|L, M_L\rangle$ du système à deux électrons s'obtiennent en précisant les valeurs possibles de L et M_L. Deux méthodes existent :

1ère méthode :

On part de la définition $L = \ell(1) + \ell(2),\ \ell(1) + \ell(2) - 1, \ldots\ \geq\ 0$ pour déterminer la valeur maximale de L c'est-à-dire L(max) =1+1=2. En variant par pas d'unité on obtient L = 2, 1, 0.:

D'où :

$$L = 2 \rightarrow M_L = -2, -1, 0, 1, 2$$
$$L = 1 \rightarrow M_L = -1, 0, 1$$
$$L = 0 \rightarrow M_L = 0$$

Ainsi, la configuration p^2 engendre 9 microétats qui sont désignés par :

$$|2, -2\rangle,\ |2, -1\rangle,\ |2,\ 0\rangle,\ |2, +1\rangle,\ |2, +2\rangle,$$
$$|1, -1\rangle,\ |1,\ 0\rangle,\ |1, +1\rangle,$$
$$|0,\ 0\rangle$$

2ème méthode :

La deuxième méthode consiste à composer les nombres quantiques individuels selon la relation $M_L = \sum m_\ell(\nu)$, elle est dite méthode de composition des moments. Dans le cas de la configuration p^2, on compose $m_\ell(1)$ avec $m_\ell(2)$:

$m_\ell(2)$ \ $m_\ell(1)$	1	0	-1
1	2	1	0
0	1	0	-1
-1	0	-1	-2

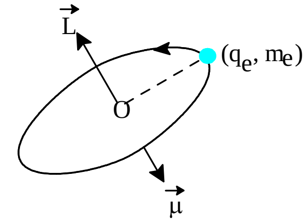
Nous identifions ainsi trois séries de nombres :

$$M_L = -2, -1, 0, 1, 2 \rightarrow L = 2$$
$$M_L = -1, 0, 1 \rightarrow L = 1$$
$$M_L = 0 \rightarrow L = 0$$

qui correspondent bien aux 9 microétats trouvés par la première méthode.

I-9° Moment magnétique orbital d'un électron

Classiquement, une charge q_e en mouvement circulaire crée un moment magnétique $\vec{\mu}$ proportionnel au moment cinétique $\vec{L}$:



$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \qquad \gamma = \frac{q_e}{2m_e}$$

γ étant appelé rapport gyromagnétique, m_e est la masse de la particule. Dans le cas d'un électron ($q_e = -e$), le moment magnétique orbital $\vec{\mu}$ crée par le mouvement de cet électron autour du noyau est :

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} \qquad \mu_z = -\frac{e}{2m_e}L_z$$

L'opérateur $\hat{\mu}_z$ associé est :

$$\hat{\mu}_z = -\frac{e}{2m_e}\hat{L}_z$$

Comme les deux opérateurs commutent, ils admettent un système commun de fonctions propres. Soit :

$$\hat{\mu}_z\Psi = -\frac{e}{2m_e}\hat{L}_z\Psi = -\frac{e\hbar}{2m_e}m_\ell\Psi \qquad m_\ell = 0, \pm1, \ldots \pm\ell$$

On voit que les valeurs propres du moment magnétique sont quantifiées par le nombre quantique magnétique m_ℓ. Le rapport $\mu_B = e\hbar/2m_e$ est appelé le magnéton de Bohr.

L'énergie d'interaction du moment magnétique $\vec{\mu}$ avec un champ magnétique $\vec{B}$ appliqué est :

$$W = -\vec{\mu}\vec{B}$$

Si ce champ magnétique est appliqué dans la direction Oz, cette énergie devient :

$$W = -\mu_z B_z = \frac{eB_z}{2m_e} L_z$$

qui lui correspond l'opérateur :

$$\widehat{W} = \frac{eB_z}{2m_e} \widehat{L}_z$$

et les valeurs propres associées sont :

$$W = \frac{e\hbar B_z}{2m_e} m_\ell \qquad\qquad m_\ell = 0, \pm 1, \ldots \pm \ell$$

On voit que l'énergie d'interaction est dépendante du nombre quantique magnétique m_ℓ. Ainsi, l'action du champ magnétique sur un atome provoque une levée de dégénérescence des états atomiques suivant le nombre quantique magnétique m_ℓ. En d'autre terme, la dégénérescence d'ordre $2\ell+1$ d'une sous-couche ℓ est levée par l'action du champ magnétique :

- cas des orbitales ns :

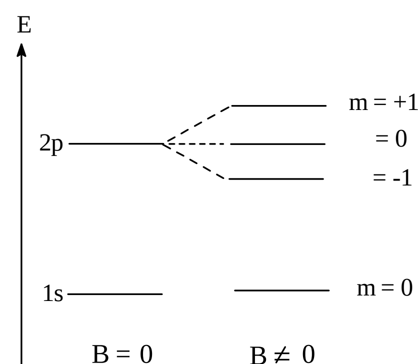
$\ell = 0$, $m_\ell = 0$ $\Rightarrow$ $W = 0$

le champ magnétique n'a pas d'effet sur les états ns

- cas des orbitales np

$\ell = 1$, $m_\ell = -1,\ 0,\ +1 \Rightarrow$ $W = -\frac{e\hbar B_z}{2m_e},\ 0,\ +\frac{e\hbar B_z}{2m_e}$

le champ magnétique provoque une levée de dégénérescence des orbitales np



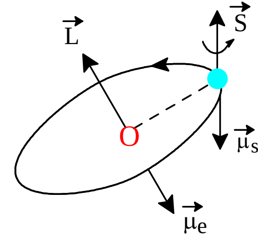
Exemples :

	m_l = 0	0	+1 0 -1			
- Li : $1s^2 2s^1$	↑↓	↑↓	[ ] [ ] [ ]	$M_L = 2(0+0)$	→	$M_L = 0$
- B : $1s^2 2s^2 2p^1$	↑↓	↑↓	[↑] [ ] [ ]	$M_L = 2(0+0) +1$	→	$M_L = 1$
- C : $1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓	↑↓	[↑] [↑] [ ]	$M_L = 2(0+0) + 1 + 0$	→	$M_L = 1$
- Ne : $1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	[↑↓] [↑↓] [↑↓]	$M_L = 2(0+0) + 2(1+0–1)$	→	$M_L = 0$

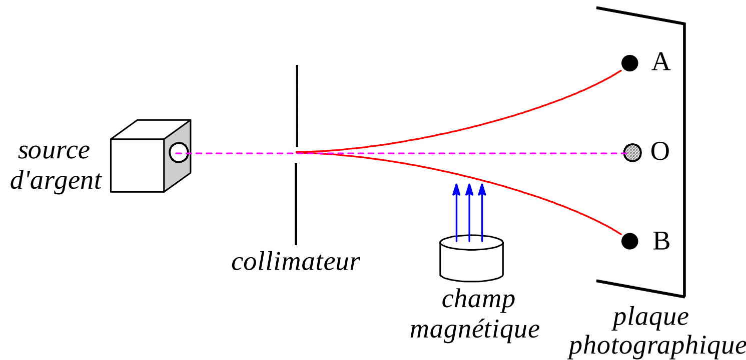
Dans cette série d'atomes, seuls B et C possèdent un moment magnétique non nul, donc interagissent bien avec un champ magnétique. Notons que les sous couches complètement remplies et les sous-couche s ont toujours $M_L = 0$ et dans le comptage on ne prend en compte que les sous-couches incomplètes. Par exemple, pour l'atome de scandium qui possède la configuration $[Ar]4s^2 3d^1$, le cœur Ar et 4s ont $M_L = 0$ et seul 3d donne la valeur effective du nombre quantique magnétique de Sc.

II- Moment cinétique de spin

II-1° Notion de spin



L'expérience de Stern et Gerlach (1922) a permis de mettre en évidence les propriétés de spin des systèmes électroniques. Ainsi, un électron possède non seulement un moment cinétique orbital $\vec{L}$ dû à son mouvement orbital autour du noyau, mais aussi un moment cinétique de spin $\vec{S}$ lié à son mouvement interne. Le dispositif expérimental de cette expérience est illustré par le schéma suivant :



Une source produit des atomes d'argent qui sont collectés par un collimateur afin d'avoir un faisceau atomique fin pouvant frapper une plaque photographique situé à une distance du collimateur. Lorsque aucun champ magnétique n'est appliqué, on observe une seule tache au point O, alors que si ce champ est appliqué dans une direction perpendiculaire au trajet du faisceau on observe deux taches aux points A et B symétriques par rapport à O ($\overline{OA} = \overline{OB}$). Les deux taches observées indiquent que le moment magnétique (ou moment cinétique) de l'atome a interagit avec le champ magnétique. Or comme l'atome d'argent dans sa configuration $[Kr]4d^{10}5s^1$ a $M_L = 0$, ce champ a dû interagir avec un moment autre que le moment magnétique orbital. Goudsmit et Uhlenbeck (1925) ont dénommé ce nouveau moment par le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$ lié au moment cinétique de spin $\vec{S}$ par la relation :

$$\vec{\mu}_s = -g\frac{e}{2m_e}\vec{S} \qquad\qquad \mu_{sz} = -g\frac{e}{2m_e}S_z$$

où g est le facteur de Landé prenant la valeur 2 dans le cas d'un électron.

Les deux taches observées sont la preuve évidente de l'existence de deux états quantiques de spin et doivent être alors caractérisés par un nouveau nombre quantique de spin noté s. Comme la multiplicité d'un état (nombre de composantes possibles) est donnée par 2s+1, on aura :

$$2s+1=2 \qquad \rightarrow \qquad s=\tfrac{1}{2}$$

Ainsi, cette expérience montre que le spin d'un électron est 1/2. Les deux taches observées en A et B doivent correspondre à deux nombres quantiques magnétiques $+m_s$ et $-m_s$ respectivement tel que :

$$-s \le m_s \le +s \quad \rightarrow \quad s=\tfrac{1}{2} \quad \rightarrow \quad m_s = \begin{cases} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{cases}$$

La manifestation de la propriété de spin n'est pas seulement propre à l'électron, d'autres particules manifestent aussi cette propriété. Il existe des particules douées de spin entier s=1 comme le photon, ou bien de spin nulle s=0 comme le méson. Ainsi, en mécanique quantique, les particules élémentaires doivent être distinguées entre elles non seulement par la masse m et la charge q, mais également par le spin s :

$$(m, q, s)$$

Le moment cinétique de spin $\vec{S}$ n'a pas d'équivalent classique comme le moment cinétique orbital $\vec{L}$; il doit être considéré comme une quantité purement quantique. Son appareil mathématique est fondé par analogie formelle au moment cinétique orbital où il doit posséder les mêmes propriétés que $\vec{L}$:

- être linéaire et hermitique,
- obéir aux mêmes lois de commutations,
- obéir aux mêmes équations aux valeurs propres.

Ainsi, on admet l'existence de l'opérateur de spin $\hat{S}$ défini par ses trois composantes $(\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ tel que $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$. On définit alors les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z \qquad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x \qquad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = 0 \qquad [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = 0 \qquad [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$$

On définit également les opérateurs escalateurs $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$ et $\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$ qui doivent vérifier les relations de commutation suivantes,

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_\pm] = \pm i\hbar\hat{S}_\pm \qquad [\hat{S}_+, \hat{S}_-] = 2\hbar\hat{S}_z \qquad [\hat{S}^2, \hat{S}_\pm] = 0$$

et obéir aux relations produits :

$$\hat{S}_+\hat{S}_- = \hat{S}^2 - \hat{S}_z(\hat{S}_z - \hbar)$$
$$\hat{S}_-\hat{S}_+ = \hat{S}^2 - \hat{S}_z(\hat{S}_z + \hbar)$$

La propriété de commutativité des opérateurs $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ leur confère la propriété d'avoir un système commun de fonctions propres. Pour une particule de spin s donné, une telle fonction commune X doit vérifiée les deux équations aux valeurs propres :

$$\hat{S}^2 X = \hbar^2 s(s+1) X$$
$$\hat{S}_z X = \hbar m_s X$$

tel que : $-s \le m_s \le +s$

La fonction de spin X est une fonction particulière impliquant une variable discrète notée σ ne pouvant prendre que certaines valeurs. De telle fonction X(σ) décrit l'état quantique de spin d'une particule, elle dépend des valeurs des deux nombres quantique s et m_s et qu'on la note par $X_{s,ms}$. Dans l'espace d'états direct, ces fonctions sont représentées par les vecteurs kets $|s, m_s\rangle$ et leurs conjuguées dans l'espace dual par les bra $\langle s, m_s|$ associés :

$$|s, m_s\rangle \in \mathcal{E} \;\rightarrow\; \langle s, m_s| \in \mathcal{E}^*$$

Dans le cas d'un seul électron, cet espace est de dimension deux formé par les ket $\left|\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\right\rangle$ et $\left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle$ qu'on note communément par les fonctions α et β respectivement :

$$\alpha \equiv \left|\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\right\rangle \quad \text{symbolisé par} \quad \boxed{\uparrow}$$

$$\beta \equiv \left|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle \quad \text{symbolisé par} \quad \boxed{\downarrow}$$

Etant donné que les opérateurs $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ sont supposés hermitiques, les deux fonctions de spin α et β forment une base orthonormée complète à deux dimensions:

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1$$
$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0$$

Il s'ensuit que $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ appliqués à ces fonctions donnent :

$$\hat{S}^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha \qquad \hat{S}^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta \qquad \hat{S}_z\alpha = +\frac{1}{2}\hbar\alpha \qquad \hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

Les applications des relations relatives aux opérateurs escalateurs :

$$\hat{S}_+|s,m_s\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1)-m_s(m_s+1)}\,|s,m_s+1\rangle$$
$$\hat{S}_-|s,m_s\rangle = \hbar\sqrt{s(s+1)-m_s(m_s-1)}\,|s,m_s-1\rangle$$

permettent de déduire les résultats de l'action de ceux-ci sur les fonctions de spin α et β :

$$\hat{S}_+\alpha = 0 \qquad \hat{S}_+\beta = \hbar\alpha \qquad \hat{S}_-\alpha = \hbar\beta \qquad \hat{S}_-\beta = 0$$

II-2° Relation avec l'hamiltonien de Schrödinger

Dans l'approximation non relativiste, l'hamiltonien d'une particule soumise à un potentiel de type central :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + V(r)$$

est un hamiltonien indépendant de la variable de spin σ. Par suite, les opérateurs $\hat{H}$, $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ commutent deux à deux :

$$[\hat{H},\hat{S}^2] = 0 \qquad [\hat{H},\hat{S}_z] = 0 \qquad [\hat{S}^2,\hat{S}_z] = 0$$

Les trois opérateurs possèdent donc un système commun de fonctions propres. Soit $\Psi(r,\theta,\varphi,\sigma)$ une telle fonction, on écrit :

$$\hat{H}\Psi(r,\theta,\varphi,\sigma) = E\Psi(r,\theta,\varphi,\sigma)$$
$$\hat{S}^2\Psi(r,\theta,\varphi,\sigma) = \hbar^2 s(s+1)\Psi(r,\theta,\varphi,\sigma)$$
$$\hat{S}_z\Psi(r,\theta,\varphi,\sigma) = \hbar m_s\Psi(r,\theta,\varphi,\sigma)$$

Comme l'hamiltonien et les opérateurs de spin opèrent sur des variables indépendantes, on procède à la séparation des variables en posant :

$$\Psi(r,\theta,\varphi,\sigma) = \Phi(r,\theta,\varphi)X(\sigma)$$

Il vient :

$$\hat{H}\Phi(r,\theta,\varphi) = E\Phi(r,\theta,\varphi)$$
$$\hat{S}^2 X(\sigma) = \hbar^2 s(s+1) X(\sigma)$$
$$\hat{S}_z X(\sigma) = \hbar m_s X(\sigma)$$

Ainsi, la résolution de la première équation se fait indépendamment des deux autres équations relatives au spin.

II-3° Spin d'un système à plusieurs particules

Pour un système à plusieurs particules, les opérateurs $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ et $\hat{S}_z$ sont simplement somme des opérateurs individuels :

$$\hat{S}_x = \sum_\nu \hat{S}_x(\nu) \qquad \hat{S}_y = \sum_\nu \hat{S}_y(\nu) \qquad \hat{S}_z = \sum_\nu \hat{S}_z(\nu)$$

Le carré du moment cinétique de spin $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_z^2 + \hat{S}_z^2$ est donné par :

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hbar\hat{S}_z$$

avec :

$$\hat{S}_+ = \sum_\nu \hat{S}_+(\nu) \qquad \hat{S}_- = \sum_\nu \hat{S}_-(\nu) \qquad \hat{S}_z = \sum_\nu \hat{S}_z(\nu)$$

On peut montrer facilement que les opérateurs $\hat{S}^2$ et $\hat{S}_z$ d'un système à plusieurs particules commutent :

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0$$

Par suite, ils possèdent un système commun de fonctions propres. Soit $X(\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$ une telle fonction, il vient :

$$\hat{S}^2 X(\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_n) = \hbar^2 S(S+1) X(\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_n)$$
$$\hat{S}_z X(\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_n) = \hbar M_S X(\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_n)$$

Les nombres quantiques totaux S et M_S doivent vérifier les conditions suivantes :

$$-S \le M_S \le +S$$
$$M_S = \sum_\nu m_s(\nu)$$
$$S = \sum_\nu s(\nu), \sum_\nu s(\nu) - 1, \ldots, \ge 0$$

Un état quantique de spin est caractérisé par les deux nombres quantiques S et M_S, et chaque composante ou microétat sera représenté par un ket $|S, M_S\rangle$. Comme M_S prend 2S+1 valeurs possibles, l'état quantique du système est caractérisé par la quantité 2S+1 appelée multiplicité de spin, elle prend les appellations suivantes selon les valeurs du nombre quantique S :

S	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	…..
2S+1	1	2	3	4	…..
Appellation	Singulet	Doublet	Triplet	Quadruplet	…..

Exemple 1:

Soit un système à trois électrons occupant la sous couche p, c'est-à-dire un système dans la configuration électronique p^3. Pour recenser les nombres quantiques S et M_S et les microétats $|S, M_S\rangle$ possibles, on utilise la méthode de composition des moments selon la relation $M_S = m_s(1)+m_s(2)+m_s(3)$. A cet effet, on doit construire un tableau à trois entrés faisant intervenir les trois nombres quantiques $m_s(1)$, $m_s(2)$ et $m_s(3)$. Pour simplifier, on procède d'abord par la composition de $m_s(1)$ avec $m_s(2)$ et ensuite le résultat obtenu $M_S(1,2)=m_s(1)+m_s(2)$ se compose avec $m_s(3)$; cela revient à considérer la configuration p^3 comme étant le résultat de la composition de deux configurations $p^2 \otimes p^1$. Pour la configuration p^2, cette composition donne les résultats dans le tableau ci-contre. Ainsi, on obtient quatre nombre $M_S(1,2)$ = 1, 0, -1, 0. Ces derniers doivent se composer avec le nombre $m_s(3)$ pour donner le nombre quantique total $M_S(1,2,3)$ de p^3 :

$m_s(2)$ \ $m_s(1)$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	1	0
$-\frac{1}{2}$	0	-1

$m_s(3)$ \ $M_S(1,2)$	1	0	-1	0
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Nous identifions ainsi trois séries de nombres :

$$M_S = \frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{3}{2} \quad \rightarrow \quad S = \frac{3}{2} \quad 2S+1=4$$

$$M_S = \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2} \quad \rightarrow \quad S' = \frac{1}{2} \quad 2S'+1=2$$

$$M_S = \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2} \quad \rightarrow \quad S'' = \frac{1}{2} \quad 2S''+1=2$$

La configuration p^3 engendre donc trois états distincts: un quadruplet et deux doublets. Les microétats contenus dans chaque état sont :

Etats (2S+1)	Microétats $\|S, M_S\rangle$
Quadruplet	$\|\frac{3}{2},+\frac{3}{2}\rangle$, $\|\frac{3}{2},+\frac{1}{2}\rangle$, $\|\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\rangle$, $\|\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\rangle$
Doublet (1)	$\|\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\rangle$, $\|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$,
Doublet (2)	$\|\frac{1}{2},+\frac{1}{2}\rangle$, $\|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$,

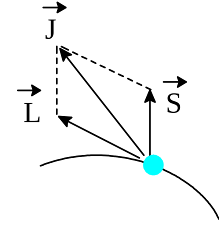
Exemple 2 :

- Li : $1s^2 2s^1$ [↑↓] [↑↓] $M_S = 2\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)=0 \rightarrow S=0,\ 2S+1=1$
- B : $1s^2 2s^2 2p^1$ [↑↓] [↑↓] [↑| |] $M_S = 2\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)+\frac{1}{2}=\frac{1}{2} \rightarrow S=\frac{1}{2},\ 2S+1=2$
- C : $1s^2 2s^2 2p^2$ [↑↓] [↑↓] [↑|↑|] $M_S = 2\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)+2\left(\frac{1}{2}\right)=1 \rightarrow S=1,\ 2S+1=3$
- Ne : $1s^2 2s^2 2p^6$ [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓] $M_S = 2\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)+3\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)=0 \rightarrow S=0,\ 2S+1=1$

On voit que l'état fondamental de Li et de Ne est un singulet, alors que B est un doublet et C un triplet.

Notons que la première méthode (*exemple1*) donnent tous les états possibles fondamental et excités issus d'une configuration électronique donnée, alors que la seconde méthode (*exemple 2*) ne donne que l'état fondamental de la configuration considérée.

III- Moment cinétique total



Pour une particule quantique, les moments cinétiques orbital $\vec{L}$ et de spin $\vec{S}$ se composent pour donner une résultante $\vec{J}$ appelé moment cinétique total :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Si $\vec{L}$ et $\vec{S}$ caractérisent respectivement le mouvement orbital et le mouvement de spin de la particule, alors $\vec{J}$ traduit la manière dont les deux moments $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont couplés et orientés l'un par rapport à l'autre.

Les opérateurs composantes $\hat{J}_x$, $\hat{J}_y$, $\hat{J}_z$ s'écrivent simplement :

$$\hat{J}_x = \hat{L}_x + \hat{S}_x \qquad \hat{J}_y = \hat{L}_y + \hat{S}_y \qquad \hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$$

Ces composantes obéissent aux même lois de commutation que celles établies pour les moments cinétiques orbital et de spin :

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z$$



$$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$$

Pour les opérateurs escalateurs $\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$ et $\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$, on définit aussi :

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_z(\hat{J}_z - \hbar)$$
$$\hat{J}^2 = \hat{J}_-\hat{J}_+ + \hat{J}_z(\hat{J}_z + \hbar)$$

En calculant le carré du moment cinétique total $\hat{J}^2$, on fait apparaître un terme important en physique appelé terme de couplage spin-orbite :

$$\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2 = (\hat{L} + \hat{S})(\hat{L} + \hat{S}) = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + \hat{L}\hat{S} + \hat{S}\hat{L}$$

Comme $\hat{L}$ et $\hat{S}$ opèrent sur des variables différentes, ils commutent. Il vient :

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}\hat{S}$$

D'où l'on tire le terme :

$$\hat{L}\hat{S} = \tfrac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

appelé terme de couplage spin-orbite ou couplage LS.

La commutativité des opérateurs $\hat{J}^2$ et $\hat{J}_z$ entraîne la possibilité de les mesurer dans le même état quantique :

$$\hat{J}^2\Psi = \hbar^2 j(j+1)\Psi$$
$$\hat{J}_z\Psi = \hbar m_j\Psi$$

avec :

$$-j \le m_j \le +j$$
$$m_j = m_\ell + m_s$$

Dans ce cas, la fonction d'onde d'une particule doit dépendre des coordonnées d'espace (r,θ,φ) et de spin (σ) ainsi que du jeu des nombres quantiques j et m_j :

$$\Psi \equiv \Psi_{j,m_j}(r,\theta,\varphi,\sigma)$$

Pour simplifier l'écriture de cette fonction d'onde, on utilise la notation vectoriel $|j, m_j\rangle$.

Pour un système à n particules, cette fonction d'onde est évidemment fonctions des coordonnées des n particules $\Psi(r_1,\theta_1,\varphi_1,\sigma_1,\ r_2,\theta_2,\varphi_2,\sigma_2,\ \ldots,\ r_n,\theta_n,\varphi_n,\sigma_n)$ et dépendant des nombres quantiques totaux J et M_J :

$$\hat{J}^2\Psi = \hbar^2 J(J+1)\Psi$$
$$\hat{J}_z\Psi = \hbar M_J\Psi$$
$$-J \le M_J \le +J$$
$$M_J = M_L + M_S$$

tels que :

$$M_J = \sum_\nu m_j(\nu) \quad = \quad \sum_\nu [m_\ell(\nu) + m_s(\nu)]$$

On peut montrer que le nombre quantique total J obéit à l'inégalité suivante :

$$|L-S| \le J \le |L+S|$$

où J parcourt les valeurs de $|L+S|$ à $|L-S|$ par pas d'unité :

$$J = L+S,\ L+S-1,\ \ldots,\ \ge |L-S| \qquad \begin{cases} \text{L entier positif ou nul} \\ \text{S entier ou demi-entier, positif ou nul} \\ \text{J entier ou demi-entier, positif ou nul} \end{cases}$$

Pour démontrer l'inégalité $|L-S| \le J \le |L+S|$, on précise d'abord les conditions auxquelles doivent obéir les nombres quantiques :

$-L \le M_L \le +L$	$M_L(\max) = L$	$M_L(\min) = -L$
$-S \le M_S \le +S$	$M_S(\max) = S$	$M_S(\min) = -S$
$-J \le M_J \le +J$	$M_J(\max) = J$	$M_J(\min) = -J$

La valeur maximale que peut prendre M_J est :

$$M_J(\max) = M_L(\max) + M_S(\max) \quad = \quad L + S$$

Or, comme $M_J(\max) = J$ donc la valeur maximale que peut prendre le nombre J est :

$$J(\max) = L + S$$

De la même façon, on peut démontrer que la valeur minimale que peut prendre le nombre J est :

$$J(\min) = |L-S|$$

La quantité $L-S$ doit être prise en valeur absolue pour s'assurer que le nombre J soit toujours un nombre positif. Le nombre J peut être entier, demi-entier ou nul selon les valeurs de L et S. On distingue ici deux cas :

- Si L > S, on a $L-S \le J \le L+S$ et le nombre variable dans ce cas est S, par suite J prend (2S+1) valeurs possibles.
- Si L < S, on a $S-L \le J \le L+S$ et le nombre variable dans ce cas est L, par suite J prend (2L+1) valeurs possibles.

Exemples :

- Configuration électronique p^1 :

Le seul électron a les nombres quantiques ℓ =1 et s= $\frac{1}{2}$. Par suite, le nombre j vérifiant la condition $|\ell\text{-s}| \leq j \leq \ell\text{+s}$ est :

$$\left|1-\tfrac{1}{2}\right| \leq j \leq \left|1+\tfrac{1}{2}\right| \quad \rightarrow \quad j = \tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{2}$$

En tenant compte du couplage spin-orbite, la configuration p^1 engendre deux états distincts l'un a j = $\frac{1}{2}$ et l'autre a j = $\frac{3}{2}$. Ici on a ℓ > s, donc j prend (2s+1)=2 valeurs possibles.

- Configuration électronique p^2 :

Pour chacun des électrons, on a $\ell(1) = \ell(2) = 1$ et $s(1) = s(2) = \frac{1}{2}$. Avant de pouvoir recenser les valeurs possibles de J, on doit d'abord déterminer les valeurs des nombres L et S selon les relations :

$$L = \sum_{\nu} \ell(\nu), \sum_{\nu} \ell(\nu) - 1, \ldots, \geq 0$$
$$S = \sum_{\nu} s(\nu), \sum_{\nu} s(\nu) - 1, \ldots, \geq 0$$

on obtient :

$$L = 2, 1, 0 \quad \text{et} \quad S = 1, 0$$

Il existe six manières pour composer les nombres L et S afin d'engendre les nombres J possibles :

(L=2, S=1), (L=2, S=0), (L=1, S=1),
(L=1, S=0), (L=0, S=1), (L=0, S=0)

Par exemple, on a :

$$(L=2, S=0) \quad \rightarrow \quad 2 \leq J \leq 2 \quad \rightarrow \quad j = 2$$
$$(L=1, S=1) \quad \rightarrow \quad 0 \leq J \leq 2 \quad \rightarrow \quad j = 0, 1, 2$$
$$(L=0, S=0) \quad \rightarrow \quad 0 \leq J \leq 0 \quad \rightarrow \quad j = 0$$

Chapitre IV
Systèmes quantiques simples

I- Introduction

Un système quantique simple est un système dans le quel une particule est soumise à un champ de potentiel bien défini permettant la résolution exacte de son équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x,y,z)\right)\Psi = E\Psi$$

Toute la difficulté pour la résolution de l'équation de Schrödinger provient du terme potentiel V. A chaque champ de potentiel correspond un modèle en mécanique quantique :

- au potentiel nul V = 0 correspond le modèle de la particule libre ou rotateur libre,
- au potentiel constant V = V_0 correspond le modèle du puit de potentiel ou barrière de potentiel,
- au potentiel central V(x,y,z) = V(r) correspond le modèle de l'oscillateur harmonique ou atome d'hydrogène.

En toute généralité, une particule est apte à effectuer des mouvements dans l'espace de type translation, rotation, vibration ou gravitation.

II- Particule libre

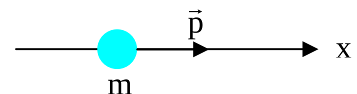
Une particule est dite libre si elle n'est soumise à aucun champ de force, son énergie potentielle est nulle (V=0) et seule l'énergie cinétique caractérise son mouvement :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi = E\Psi$$

Dans ce cas, deux types de mouvements peuvent être réalisés par cette particule : mouvement de translation ou mouvement de rotation.

II-1° Mouvement de translation :

Soit une particule de masse m libre d'effectuer un mouvement de translation suivant l'axe x. Un tel mouvement est caractérisé par la quantité de mouvement $(\vec{p} = m\vec{v})$. L'hamiltonien d'un tel système est :



$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \qquad \Leftrightarrow \qquad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

Comme $\hat{H}$ et $\hat{p}_x$ commutent, alors une fonction propre de l'un est également fonction propre de l'autre :

$$\hat{p}_x\Psi = a_p\Psi \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{\hat{p}_x^2\Psi}{2m} = E\Psi$$

a_p et E sont les valeurs propres associées qui sont nécessairement réelles puisque les opérateurs qui les donnent sont hermitiques. Comme $\hat{p}_x^2\Psi = a_p^2\Psi$, la valeur propre de $\hat{H}$ est $E = \frac{a_p^2}{2m} \geq 0$. Ainsi, pour une particule effectuant un mouvement de translation libre,

les énergies propres sont positives. Comme E n'est conditionnée par aucun nombre discret, le spectre des valeurs propres est continu; l'énergie de translation est donc non quantifiée.

Les fonctions propres communes aux deux opérateurs $\hat{H}$ et $\hat{p}_x$ peuvent s'obtenir par simple intégration de l'équation différentielle relative à $\hat{p}_x$:

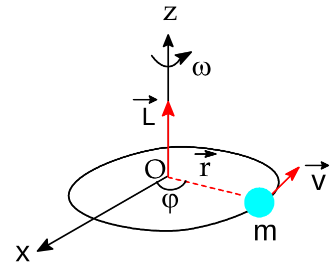
$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\Psi}{dx} = a_p \Psi \quad \rightarrow \quad \frac{d\Psi}{dx} = \frac{i\, a_p}{\hbar}\Psi \quad \rightarrow \quad \Psi(x) = A\exp\left(\frac{i a_p}{\hbar}x\right)$$

Une telle fonction est particulièrement non finie lorsque x→+∞ et non carré sommable, donc elle n'appartient pas à l'espace d'Hilbert décrivant les états liés. En conclusion, le mouvement libre de translation est un mouvement non quantifié, il est caractérisé par un spectre continu, énergies positives ($E \geq 0$) et états non liés (Ψ non carré sommable). Parmi les exemples courants de particules libres, on peut citer l'électron envoyé à l'infini lors d'un processus d'ionisation d'un atome :



II-2° Mouvement de rotation :

a) Rotateur rigide plan :



Considérons une particule de masse m astreint à se mouvoir sur un cercle de rayon r fixe autour de l'axe z avec une vitesse angulaire ω uniforme :

$$\omega = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{v}{r}$$

Un tel système est dit rotateur rigide plan, la position de la particule est repérée à chaque instant par l'angle φ qui parcourt les valeurs de 0 à 2π dans le plan xOy. Comme la particule est libre (V=0), son énergie de rotation est purement cinétique :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(\omega r)^2 = \frac{1}{2}(mr^2)\omega^2$$

En identifiant l'expression du moment d'inertie $I = mr^2$, cette énergie devient :

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2$$

Un tel mouvement doit être caractérisé par le moment cinétique ($\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$) suivant l'axe z, c'est-à-dire :

$$L_z = r \bullet mv = mr^2\omega = I\omega$$

L'expression de l'énergie cinétique du rotateur en mécanique classique est :

$$E = \frac{L_z^2}{2I}$$

qui lui correspond en mécanique quantique l'opérateur suivant :

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I} = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2}{d\varphi^2}$$

L'équation de Schrödinger du système est :

$$\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} + \frac{2IE}{\hbar^2}\Psi = 0$$

En posant $k^2 = 2IE/\hbar^2$ l'équation devient :

$$\frac{d^2\Psi}{d\varphi^2} + k^2\,\Psi = 0$$

La solution générale est de la forme :

$$\Psi = Ae^{ik\varphi}$$

On peut vérifier que cette fonction est une bonne fonction d'onde dans l'intervalle [0, 2π], elle est particulièrement de carré sommable ce qui permet de déterminer le facteur de normalisation A :

$$\int_0^{2\pi}\Psi^*\Psi d\varphi = \int_0^{2\pi}A^2 d\varphi = A^2 2\pi = 1 \qquad \rightarrow \qquad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

mais Ψ n'est uniforme que si Ψ(φ) = Ψ(φ+2π), c'est-à-dire :

$$e^{ik2\pi} = \cos(k2\pi) + i\sin(k2\pi) = 1$$

Cette relation n'est vérifiée que si m est un nombre réelle positif, négatif ou nul :

$$k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad \text{avec} \qquad k^2 = 2IE/\hbar^2$$

Finalement, les solutions pour le problème d'une particule tournant sur un cercle de rayon fixe (rotateur rigide plan) sont :

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2I}k^2 \qquad\qquad \Psi_k(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik\varphi}$$

On voit que la quantification de l'énergie est introduite grâce à la condition aux limites (finitude de la fonction d'onde dans l'intervalle 0 et 2π).

Quelque soit le nombre quantique k, c'est-à-dire quelque soit l'état quantique Ψ_k, la densité de probabilité prend une valeur constante :

$$D(\varphi) = |\Psi_k|^2 = \Psi_k^*\Psi_k = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik\varphi}\right)^*\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik\varphi}\right) = \frac{1}{2\pi}$$

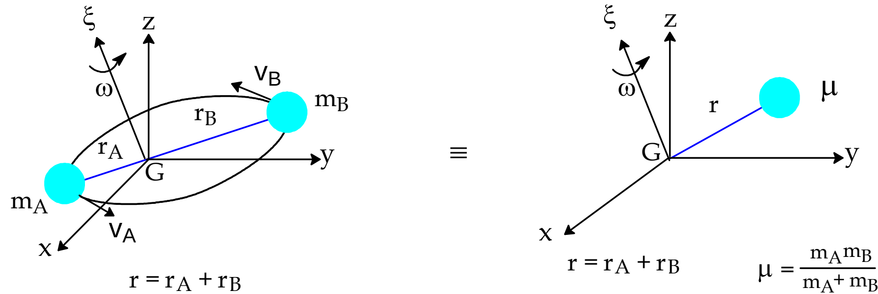
La séparation énergétique entre deux niveaux successif k et k+1 est donnée par :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2I}(2k+1)$$

L'intervalle ΔE croit avec k. Si le système tournant est un objet macroscopique (masse m grande, moment d'inertie I grand), l'intervalle énergétique tend vers zéro (ΔE→0) et la quantification disparaît; on obtient alors le résultat de la mécanique classique (énergie continue).

b) Rotateur rigide sphérique :

Un rotateur sphérique est un système pouvant effectuer des rotations dans toutes les directions d'espace. Les molécules diatomiques sont des exemples de rotateurs sphériques. Considérons une molécule diatomique AB où les deux atomes de masses m_A et m_B sont séparés par une distance r supposée fixe (rotateur rigide sphérique) :



Le système pivote autour du centre de masse G et si l'on prend ce centre comme origine on peut montrer que le système à deux corps se ramène en un seul corps de masse réduite μ tournant autour d'un axe ξ perpendiculaire à l'axe internucléaire. La position du centre de masse est définie à partir des deux égalités suivantes :

$$m_A r_A = m_B r_B, \qquad r = r_A + r_B$$

soit :

$$r_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} r, \qquad r_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} r$$

Dans l'hypothèse d'un rotateur où les deux masses ne sont soumises à aucun champ de force, l'énergie de rotation est une énergie purement cinétique :

$$E = \tfrac{1}{2} m_A v_A^2 + \tfrac{1}{2} m_B v_B^2$$

Si la rotation est uniforme, c'est-à-dire que les deux masses tournent avec la même vitesse angulaire ω, on écrit :

$$\omega = \frac{v_A}{r_A} = \frac{v_B}{r_B}$$

L'énergie cinétique devient :

$$E = \frac{1}{2} m_A r_A^2 \omega^2 + \frac{1}{2} m_B r_B^2 \omega^2 = \frac{1}{2} m_A r_A^2 + m_B r_B^2 \ \omega^2 = \frac{1}{2} I\omega^2$$

où I dénote le moment d'inertie de la molécule :

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r^2 = \mu r^2$$

Nous trouvons donc que le moment d'inertie des deux masses m_A et m_B se ramène à celui d'une simple masse μ dite masse réduite. En vertu de ces hypothèses, le seul moment d'inertie non nul est le moment par rapport à l'axe ξ, appelé axe principal d'inertie. Ainsi, la seule rotation que l'on doit considérer dans le cas de molécules diatomiques est celle qui s'effectue autour de cet axe.

Comme le moment cinétique est une caractéristique du mouvement de rotation, on doit exprimer l'énergie E en fonction de celui-ci. Le moment cinétique d'un système à deux masses est donné par :

$$\vec{L} = m_A(\vec{r}_A \wedge \vec{v}_A) + m_B(\vec{r}_B \wedge \vec{v}_B)$$

Comme $\vec{r}_i \perp \vec{v}_i$, le module de $\vec{L}$ se réduit à :

$$L = m_A r_A v_A + m_B r_B v_B = (m_A r_A^2 + m_B r_B^2)\omega = I\omega$$

L'énergie de rotation classique devient :

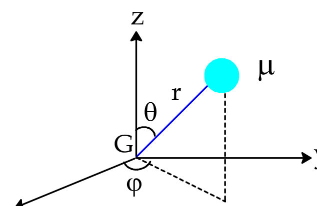
$$E = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{L^2}{2I}$$

Ce résultat montre que le rotateur est en continuel pivotement autour du centre de masse et son énergie E est donc continue.

En mécanique quantique la situation du rotateur est différente, on montrera que son énergie est discontinue. L'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ associé à l'énergie classique E est :

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

Dans ce cas, les variables qui repèrent la position de la masse réduite μ dans l'espace sont les angles (θ,φ), la distance r à l'origine étant supposée fixe. On doit donc utiliser les coordonnées sphériques pour exprimer l'hamiltonien :



$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$
$$z = r\cos\theta$$

En reportant l'expression du moment cinétique en coordonnées sphériques dans $\hat{H}$, on obtient :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]$$

Comme les deux opérateurs $\hat{H}$ et $\hat{L}^2$ commutent, ils admettent $Y(\theta,\varphi)$ comme fonctions propres communes :

$$\hat{H}\,Y(\theta,\varphi) = E\,Y(\theta,\varphi)$$
$$\hat{L}^2\,Y(\theta,\varphi) = \hbar^2 J(J+1)Y(\theta,\varphi)$$

D'où, les valeurs propres du rotateur sphérique rigide :

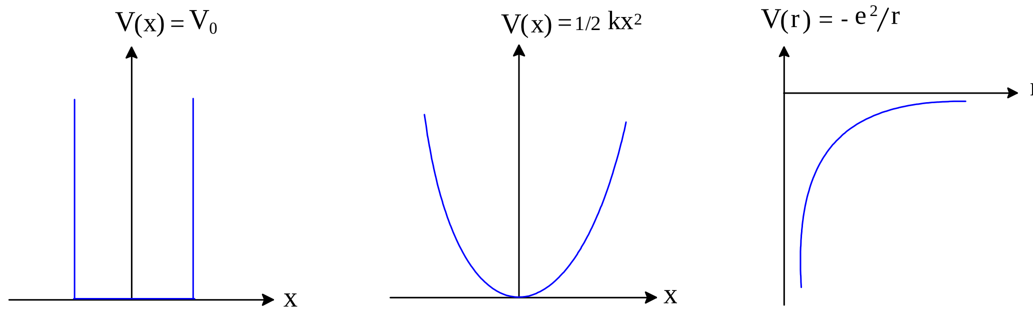
$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots$$

J étant le nombre quantique de rotation moléculaire. Ainsi, on montre que l'énergie du rotateur diatomique est quantifiée par le nombre discret J. Les fonctions propres $Y(\theta,\varphi)$ ne sont autres que les harmoniques sphériques données dans le chapitre III.

III- Puits de potentiel – particule liée

En principe, une particule liée est une particule constamment soumise à un champ de potentiel qui la piège. Une telle particule est dite confinée ou piégée dans le puits de potentiel. En physique, plusieurs formes de puits existent pour modéliser les systèmes

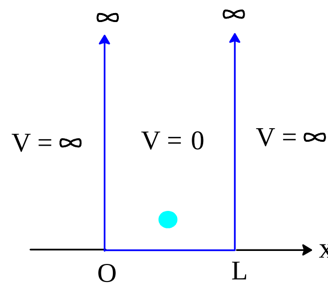
quantiques, comme le puits constant, le puits parabolique ou le puits coulombien.



Dans ce paragraphe, on ne traite que le cas du puits constant $V(x) = V_0$ alors que les deux autres cas seront traités dans les paragraphes qui suivent.

III-1° Solutions du problème

Les deux caractéristiques importantes d'un puits de potentiel constant sont sa largeur (distance entre parois) et sa profondeur (hauteur des parois). Considérons une particule de masse m piégée dans un puits de largeur L et de profondeur infiniment grand :



Les parois du puits supposées infinies veut dire que la particule ne peut pas y échapper, une fois piégée elle y demeure indéfiniment. A l'intérieur du puits, le potentiel est constant qu'on peut poser nul, alors qu'à l'extérieur le potentiel est infini :

$$V(x) = 0 \qquad 0 \le x \le L$$
$$V(x) = \infty \qquad \text{ailleurs}$$

Ainsi, la probabilité de trouver la particule à l'extérieur du puits est nulle, c'est-à-dire que la fonction d'onde associée doit être nulle dans ces régions :

$$x \le 0 \qquad \Psi(x) = 0$$
$$x \ge L \qquad \Psi(x) = 0$$

et également nulle lorsque que sa position x atteint les parois du puits :

$$\Psi(0) = 0 \qquad \Psi(L) = 0$$

Ces deux relations constituent les conditions aux bords que la fonction d'onde doit satisfaire. Par conséquent, on ne doit résoudre l'équation de Schrödinger qu'à l'intérieur du puits :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\Psi = 0 \qquad \text{avec} \quad 0 \le x \le L$$

En posant $k^2 = 2mE/\hbar^2$, l'équation devient :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi = 0$$

On obtient donc une équation différentielle linéaire à coefficients constants, sa résolution peut se faire au moyen de la méthode de l'équation caractéristique (ou équation auxiliaire). Dans ce cas, on cherche les solutions de la forme :

$$\Psi(x) = e^{sx} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} = s^2\Psi(x)$$

s étant en général un nombre complexe. Après substitution dans l'équation différentielle, on obtient :

$$s^2 + k^2 = 0 \quad \rightarrow \quad s^2 = -k^2 = (ik)^2 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} s_1 = +ik \\ s_2 = -ik \end{cases}$$

Deux solutions particulières sont alors possibles :

$$\Psi_1(x) = e^{+ik} \quad \text{et} \quad \Psi_2(x) = e^{-ik}$$

La solution générale est une combinaison linéaire des deux solutions particulières, c'est-à-dire :

$$\Psi(x) = ae^{+ik} + be^{-ik} = A\cos kx + B\sin kx$$

avec :

$$A = a + b \qquad \text{et} \qquad B = i(a - b)$$

Les coefficients A et B sont des constantes arbitraires mais qui peuvent se préciser en appliquant les conditions aux bords et la condition de normalisation :

- la fonction s'annule en x = 0,

$$\Psi(x) = 0 \quad \Rightarrow \quad A = 0 \quad \Rightarrow \quad \Psi(x) = B\sin kx$$

- la fonction s'annule en x = L,

$$\Psi(L) = 0 \quad \Rightarrow \quad B\sin kL = 0 \quad \Rightarrow \quad \sin kL = 0$$

La relation $\sin kL = 0$ n'est vraie que si le facteur kL est un multiple de π :

$$kL = \pm n\pi \qquad \text{et} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

On trouve ainsi que le nombre n doit être un entier positif mais jamais nul; car si n=0 on aurait Ψ=0. De cette relation, on tire les énergies propres et les fonctions propres de la particule dans un puit infini :

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2, \qquad \Psi_n(x) = B\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Le facteur de normalisation B a pour valeur :

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = B^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx = 1 \quad \Rightarrow \quad B = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

D'où :

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

On peut montrer facilement que les fonctions propres du problème sont orthogonales deux à deux :

$$\langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle = \frac{2}{L}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\sin\left(\frac{n'\pi x}{L}\right)dx = \delta_{nn'}$$

III-2° Quantification de l'énergie

L'énergie d'une particule dans un puits de potentiel est quantifiée,

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2 \qquad\qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

elle ne peut prendre que certaines valeurs conditionnées par le nombre entier n. Cette quantification est une conséquence directe des conditions aux bords (x=0 et x=L). L'écart énergétique entre deux niveaux successifs n et n+1,

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL}(2n+1)$$

croit monotonement avec le nombre quantique n. Deux cas peuvent être envisagés :

- si la masse m croit (objet macroscopique), $\Delta E \to 0$, la quantification disparaît, la variation de l'énergie est continue et on obtient le résultat de la mécanique classique.
- si la largeur L du puits croit, l'espacement entre les niveaux d'énergie décroît, lorsque L devient très grand, $\Delta E \to 0$, et la quantification disparaît.

III-3° Densité de probabilité

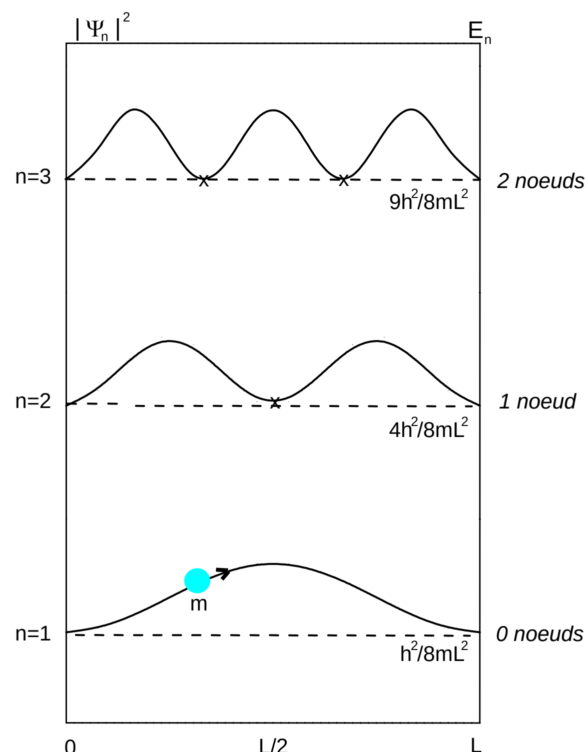
La densité de probabilité d'une particule piégée dans un puits de potentiel infini est :

$$|\Psi_n|^2 = \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Cette densité est une fonction sinusoïdale montrant que la particule effectue des mouvements d'oscillation entre les deux parois du puits. La fréquence d'oscillation peut être déterminée à partir de la relation de Planck :

$$\nu = \Delta E/h = \frac{h}{8mL}(2n+1)$$

Aussi, le nombre de nœuds dépend du rang énergétique de l'état quantique :



Un nœud est un lieu où la densité de probabilité est nulle

$|\Psi_n|^2 = 0$

D'après le diagramme, on voit que le nombre de nœuds augmente comme (n-1) lorsque n augmente. Le niveau fondamental (n=1) n'a pas de nœuds, le premier niveau excité (n=2) a 1 nœud, le second a 2 nœuds, …etc. Les abscisses x_n donnant ces nœuds sont :

$$\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) = \sin(kx) \qquad \rightarrow \qquad x_n = \frac{k}{n}L \qquad k = 0,1,2,\ldots$$

Par exemple, pour le niveau fondamental (n=1), on a x_1 = kL (k=0,1,..), et à l'intérieur de l'intervalle [0, L] il n'existe aucun noeuds. Par contre pour le premier excité (n=2), on a $x_2 = \frac{1}{2}L$, ce qui donne un nœud à l'intérieur de l'intervalle.

IV- Oscillateur harmonique - puits parabolique

IV-1° Energie potentielle

Sous sa forme à une dimension, l'oscillateur harmonique est un système constitué d'une particule de masse m plongée dans un potentiel parabolique dit aussi potentiel harmonique :

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

k étant la constante de force de rappel (F=-kx). Le point x = 0 correspond à la position d'équilibre de la masse oscillante, en ce point l'énergie potentielle est minimum et la courbure est positive (parabole positive) :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{x=0} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_{x=0} = k > 0$$

Ces deux quantités correspondent en fait aux deux premiers termes du développement en série de Taylor de V(x) autour de x=0 :

$$V(x) = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_0 x + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \cdots$$

V_0=V(x=0) étant l'énergie du minimum qu'on peut choisir comme origine. Une telle énergie potentielle V(x) = ½ kx^2 est représentée schématiquement sur la figure (a) :

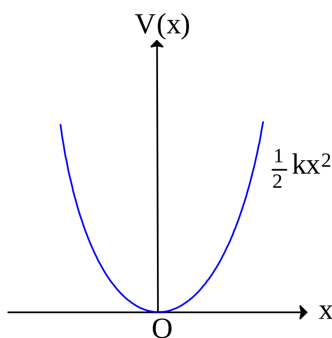


Figure (a)

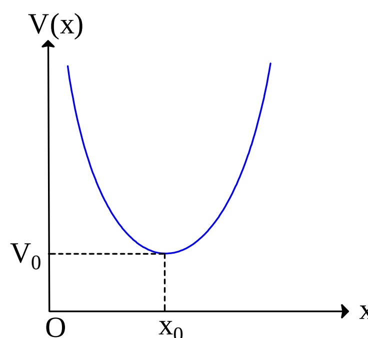


Figure (b)

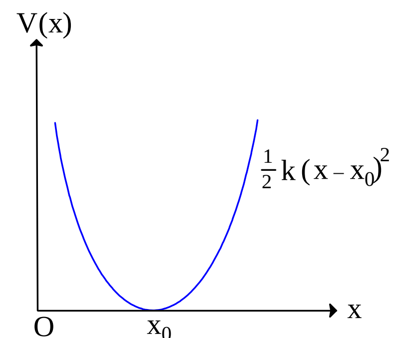


Figure (c)

Si le l'origine du potentiel est quelconque, on peut toujours développer V(x) en série de Taylor autour de la position d'équilibre $x_0 \neq 0$ (figure b) :

$$V(x) = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_0 (x - x_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)_0 (x - x_0)^2 + \cdots$$

Pour $x = x_0$, l'énergie est minimale, le gradient est nul et on écrit :

$$V(x) = V_0 + \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 + \cdots$$

Si l'on choisit V_0 comme origine (Figure c), on obtient finalement l'énergie potentielle d'un oscillateur harmonique centré en point x_0 :

$$V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2$$

IV-2° Traitement classique :

En vertu de la relation fondamentale F=mγ de la mécanique classique, on peut déduire l'équation de mouvement :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0$$

Les solutions de telle équation sont de la forme :

$$x(t) = A\sin(\omega t + \varphi)$$

avec $\omega = \sqrt{k/m}$: pulsation propre de l'oscillation
φ : phase de l'onde
A : amplitude

La fréquence de l'oscillation $\nu = \omega / 2\pi$ est une caractéristique du mouvement vibratoire :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

Pour un oscillateur donné (ω ou ν donné), on montre que l'énergie totale ne dépend que de l'amplitude A :

$$E = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}\omega^2 A^2$$

Comme l'énergie est constante, la mécanique classique prévoit que le spectre d'énergie de l'oscillateur harmonique est continu.

IV-3° Traitement quantique :

En partant de l'expression de l'énergie potentielle centrée au point x=0, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\Psi = 0$$

Sachant que $\omega = \sqrt{k/m}$, l'équation devient :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}x^2\right)\Psi = 0$$

On peut facilement montrer que le facteur $\hbar / m\omega$ a la dimension de longueur qu'on notera x_0 :

$$x_0 = \frac{\hbar}{m\omega}$$

x_0 est appelé communément longueur fondamentale de l'oscillateur. L'introduction de la nouvelle variable ξ et du paramètre ε, tous les deux sans dimensions,

$$\xi = \frac{x}{x_0}, \qquad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

conduisent alors à la forme réduite de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d^2\Psi}{dq^2} + (\varepsilon - \xi^2)\Psi = 0$$

Cette équation n'admet des solutions physiquement acceptables (finies et carré sommables) que si le paramètre ε est un nombre entier impair :

$$\varepsilon = 2v+1$$

De cette condition, on tire les valeurs des énergies possibles :

$$E_v = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad \Leftrightarrow \quad E_v = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)h\nu \qquad v=0,1,2, \ldots$$

Elle ressort donc que l'énergie de l'oscillateur harmonique est quantifiée par le nombre discret v appelé nombre quantique de vibration. Ainsi, contrairement à la mécanique classique, la mécanique quantique montre que l'énergie de l'oscillateur est discrète, elle ne peut prendre que certaines valeurs permises. Dans ces conditions, la fonction d'onde vérifiant l'équation différentielle :

$$\frac{d^2\Psi_v}{d\xi^2} + (2v+1-\xi^2)\Psi_v = 0$$

est une fonction formée de produit d'un polynôme $H_v(\xi)$ appelé polynôme d'Hermite et d'une exponentielle $e^{-q^2/2}$:

$$\Psi_v(\xi) = N_v H_v(\xi)\, e^{-\xi^2/2}$$

Sans rentrer dans les détails de calcul, on peut montrer que le facteur de normalisation N_v et le polynôme d'Hermite $H_v(\xi)$ prennent les expressions suivantes :

$$N_v = (2^v v! x_0 \sqrt{\pi})^{-1/2}$$

$$H_v(\xi) = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v}(e^{-\xi^2})$$

Les expressions des premiers polynômes d'Hermite s'écrivent :

$$H_0(\xi) = 1$$

$$H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

On obtient deux familles de polynômes : polynômes pairs (si v pair) et polynômes impairs (si v impair). Les premières fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique et leurs énergies s'écrivent :

$$E_0 = \tfrac{1}{2}h\nu \rightarrow \Psi_0 = (x_0\sqrt{\pi})^{-1/2} e^{-\xi^2/2}$$
$$E_1 = \tfrac{3}{2}h\nu \rightarrow \Psi_1 = (\tfrac{1}{2}x_0\sqrt{\pi})^{-1/2}\,\xi\, e^{-\xi^2/2}$$
$$E_2 = \tfrac{5}{2}h\nu \rightarrow \Psi_2 = (2x_0\sqrt{\pi})^{-1/2}(2\xi^2 - 1)\, e^{-\xi^2/2}$$
$$E_3 = \tfrac{7}{2}h\nu \rightarrow \Psi_3 = (3x_0\sqrt{\pi})^{-1/2}(2\xi^3 - 3\xi)\, e^{-\xi^2/2}$$

$$\xi = \frac{x}{x_0} = \frac{m\omega}{\hbar}x$$

Les fonctions propres de l'oscillateur harmoniques sont réelles et forment un système orthonormé complet :

$$\langle \Psi_v | \Psi_{v'} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_v \Psi_{v'} dx = \delta_{vv'}$$

En vertu de l'expression générale des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique :

$$\Psi_v(\xi) = N_v (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v}(e^{-\xi^2})\, e^{-\xi^2/2}$$

la parité de celles-ci est $(-1)^v$. Ainsi, Ψ_v est pair si v est pair et inversement. La fonction Ψ_0 n'a pas de racine ξ donc paire, alors que Ψ_1 a une racine donc impaire. On retrouve un résultat générale pour tous les états liés d'une particule à une dimension : les fonctions d'onde sont alternativement paires et impaires (l'état fondamental est toujours pair) et le nombre de racines (nombre de nœuds) correspond au degré d'excitation v. Cette propriété de parité est très importante surtout pour l'évaluation des intégrales telles que :

$$\langle \Psi_v | x^n | \Psi_{v'} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_v x^n \Psi_{v'} dx$$

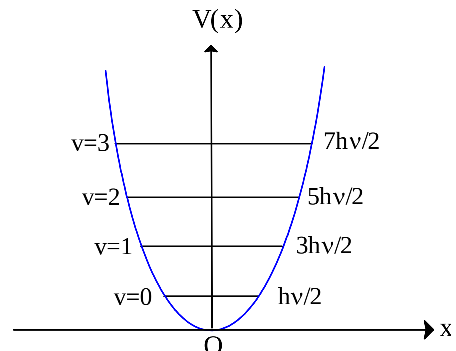
L'intégrale est non nulle si le produit $\Psi_v x^n \Psi_{v'}$ est pair. Comme $\Psi_v \Psi_{v'}$ a la parité $(-1)^{v+v'}$ et x^n a la parité $(-1)^n$, alors la parité totale est $(-1)^{n+v+v'}$. L'intégrale $\langle \Psi_v | x^n | \Psi_{v'} \rangle$ est non nulle si $n + v + v'$ est pair, c'est-à-dire si n et v+v' sont de même parité.

IV-4° Spectre d'énergie

Les énergies propres de l'oscillateur harmonique sont dépendantes du nombre quantique de vibration v, elles peuvent s'exprimer de trois façons différentes :

$$E_v = h\nu\left(v + \tfrac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(v + \tfrac{1}{2}\right) = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}\left(v + \tfrac{1}{2}\right)$$

avec v = 0, 1, 2, 3, ...



$\omega = \sqrt{k/m}$ est la pulsation, $\nu = \omega/2\pi$ la fréquence, k la constante de force et m la masse de la particule. Les énergies E_v sont strictement positives et jamais nulles. En effet, même pour le niveau fondamental (v=0) l'énergie est non nulle :

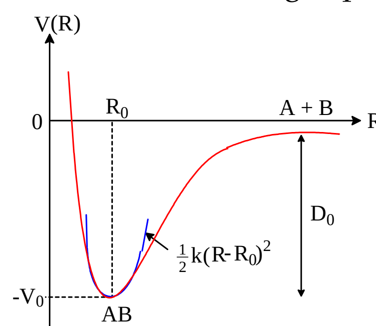
$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu$$

E_0 est appelé "énergie du point zéro" qui montre que la vibration d'une particule ne cesse jamais. Aussi, nous pouvons remarquer que les niveaux d'énergie sont équidistants de la quantité hν :

$$E_{v+1} - E_v = h\nu$$

IV-5° Vibration de molécules diatomiques

Une application évidente du modèle de l'oscillateur harmonique est l'étude du spectre de vibration de molécules diatomiques. Pour une molécule AB, l'énergie potentielle V(R) en fonction de la distance internucléaire R peut être modélisée par la fonction de Morse :



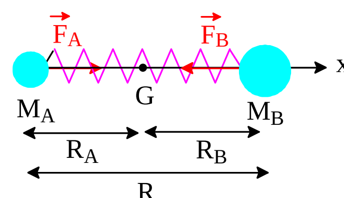
$$V(R) = -V_0 + D_0[1 - e^{-\alpha(R-R_0)}]^2$$

R_0 : distance d'équilibre
V_0 : énergie d'équilibre
D_0 : énergie de dissociation
α : paramètre caractéristique de la liaison A–B

Nous remarquons qu'à la distance d'équilibre R_0 l'énergie est minimale $V(R_0) = -V_0$. L'énergie de dissociation s'obtient par simple différence d'énergie entre produits et réactants :

$$D_0 = V(A) + V(B) - V(AB)$$

Si l'énergie $V(A) + V(B)$ des atomes A et B sont choisies comme origine, c'est-à-dire $V(A) + V(B) = 0$, alors D_0 n'est autre que V_0 (profondeur du puits). L'énergie de dissociation est une quantité nécessairement positive car elle correspond à un processus exigeant de l'énergie.



Pour traiter la vibration moléculaire en mécanique classique, on suppose que la liaison chimique est assimilée à un ressort de constante de raideur ou constante de force k. Dans ce cas, les deux atomes peuvent osciller (ou vibrer) autour de leur position d'équilibre le long de l'axe internucléaire (liaison est non rigide). La force de rappel est proportionnelle à l'élongation. Cette élongation est la différence $R - R_0$ entre la distance internucléaire d'équilibre R_0 et la distance instantanée R. En appliquant la loi fondamentale de la mécanique classique à chacun des atomes, on obtient :

$$M_A \frac{d^2R_A}{dt^2} = -k(R - R_0)$$

$$M_B \frac{d^2R_B}{dt^2} = -k(R - R_0)$$

où R_A et R_B sont les distances instantanées des atomes A et B par rapport au centre de

masse G de la molécule. Or, d'après la définition du centre masse (*voir II- rotateur rigide*), on a :

$$R_A = \frac{M_B}{M_A + M_B} R, \qquad R_B = \frac{M_A}{M_A + M_B} R$$

et les deux équations de mouvement se ramènent en seule équation :

$$\frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \frac{d^2R}{dt^2} = -k(R - R_0)$$

c'est-à-dire :

$$\mu \frac{d^2R}{dt^2} = -k(R - R_0)$$

μ étant la masse réduite. On définit $R - R_0 = x$ comme étant la variable de déplacement ou d'oscillation. D'où :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{\mu}x = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0$$

On obtient une équation identique à celle rencontrée pour une masse m oscillante (voir plus haut) dont ses solutions sont de type :

$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi)$$

En mécanique quantique, le traitement de la vibration d'une molécule diatomique est analogue à celui de l'oscillateur harmonique :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}kx^2\right)\Psi = 0$$

à condition de remplacer la masse m par la masse réduite μ et de considérer x comme étant la variation $R - R_0$.

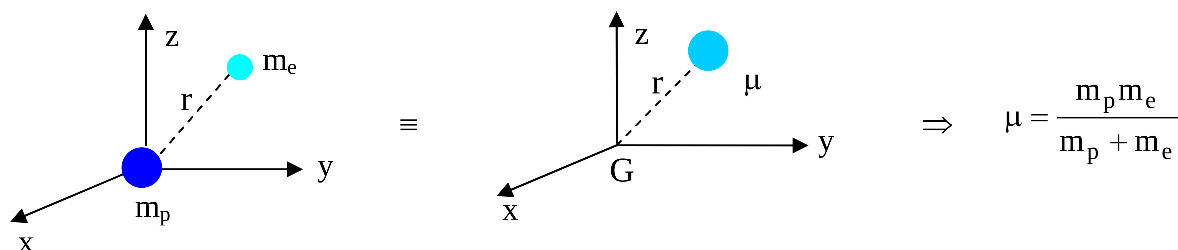
V- Atome d'hydrogène – puits coulombien

V-1° Equation de Schrödinger et ses solutions

L'atome d'hydrogène est un système coulombien où l'électron est piégé dans un champ de potentiel de type central. Le système est composé de deux particules : un électron de masse m_e (charge –e) et un proton de masse m_p (charge +e). Leur interaction électrostatique est donnée par le potentiel d'attraction :

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

r étant la distance qui sépare l'électron au noyau. Ce problème à deux corps (électron, proton) peut se réduire en un simple corps de masse réduite μ si l'on choisit l'origine au centre de masse G.



Etant donné que la masse de l'électron est beaucoup plus petite que celle du proton ($m_p = 1836 m_e$), on peut négliger m_e devant m_p :

$$\mu \cong \frac{m_p m_e}{m_p} = m_e$$

Cette approximation est toujours valable quelque soit le système moléculaire, ce qui permet de prendre l'origine O du trièdre xyz au noyau plutôt qu'au centre de masse G. Dans telle approximation, l'hamiltonien de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{e^2}{r}$$

Comme le potentiel V(r) est de symétrie sphérique, l'utilisation des coordonnées sphériques s'impose :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) - \frac{e^2}{r}$$

Cet hamiltonien peut encore s'exprimer en fonction de l'opérateur carré du moment cinétique $\hat{L}^2$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hat{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r}$$

Les trois opérateurs $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ commutent deux à deux, ils admettent donc un système commun de fonctions propres. Soit $\Psi(r,\theta,\varphi)$ cette fonction commune, on écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$
$$\hat{L}^2\Psi = \hbar^2\ell(\ell+1)\Psi$$
$$\hat{L}_z\Psi = \hbar m_\ell \Psi$$

Comme $\hat{L}^2$ n'agit que par ses variables angulaires (θ,φ), on peut faire appel à la méthode de séparation des variables en posant :

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$$

où R(r) est une fonction radiale à déterminer et $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ les harmoniques sphériques précédemment connues (*voir chapitre III*). Le remplacement de Ψ dans l'équation de Schrödinger donne :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r}\right]RY_{\ell m} = E\,RY_{\ell m}$$

D'où l'équation radiale de l'atome d'hydrogène :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r}\right]R(r) = ER(r)$$

qui s''écrit encore :

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \left(\frac{2m_e e^2}{\hbar^2}\right)\frac{1}{r} + \left(\frac{2m_e E}{\hbar^2}\right)\right]R(r) = 0$$

Dans cette équation, on identifie l'expression du rayon de la première orbite de Bohr :

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.53A°$$

Lorsqu'on impose aux fonctions radiales R(r) d'être normalisables et finies dans l'intervalle $r \in [0, \infty[$ l'énergie E ne peut prendre que certaines valeurs. Dans ces conditions, la quantification de l'énergie est assurée par un nombre entier n appelé nombre quantique principale :

$$E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\right)\frac{1}{n^2} = -\left(\frac{e^2}{2a_0}\right)\frac{1}{n^2} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots, \infty$$

En remplaçant E_n par son expression dans l'équation radiale, nous obtenons :

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \left(\frac{2}{a_0 r}\right) - \left(\frac{1}{na_0}\right)^2\right]R_{n\ell}(r) = 0$$

On voit que les fonctions radiales dépendent des valeurs des nombres quantiques n et ℓ. Ces deux nombres quantiques sont liés par la condition :

$$0 \leq \ell \leq n\text{-}1$$

Pour permettre à l'équation d'être sans dimension faisons le changement de variable suivant :

$$\xi = \frac{2r}{na_0}$$

il vient :

$$\left[\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\xi^2\frac{d}{d\xi} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} + \frac{2n}{\xi} - \frac{1}{4}\right]R_{n\ell}(\xi) = 0$$

Les fonctions $R_{n\ell}(\xi)$ qui satisfont cette équation différentielle sont de la forme :

$$R_{n\ell}(r) = -N_{n\ell}\,\xi^{\ell}\,e^{-\xi/2}\,L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\xi)$$

$N_{n\ell}$ est le facteur de normalisation ayant pour expression :

$$N_{n\ell} = \left(\frac{2}{na_0}\right)^{3/2}\left[\frac{(n-\ell-1)!}{2n((n+\ell)!)^3}\right]^{1/2}$$

et $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\xi)$ dénotent les polynômes associés de Laguerre qui sont d'ordre $2\ell+1$ et de degré $n+\ell$ en ξ. Un polynôme de Laguerre d'ordre k est donné par :

$$L_k(\xi) = e^{\xi}\frac{d^k}{d\xi^k}\left(\xi^k e^{-\xi}\right)$$

Son associé est simplement :

$$L_k^m(\xi) = \frac{d^m}{d\xi^m}(L_k)$$

Dans le tableau suivant, on donne les premiers polynômes $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\xi)$ et les premières fonctions radiales $R_{n\ell}(r)$ de l'atome d'hydrogène avec $\xi = 2r/na_0$:

n	ℓ	$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\xi)$	$R_{n\ell}(r)$	Partie radiale OA
1	0	$L_1^1(\xi) = -1$	$R_{1,0} = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$	1s
2	0	$L_2^1(\xi) = -4 + 2\xi$	$R_{2,0} = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$	2s
2	1	$L_3^3(\xi) = -6$	$R_{2,1} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{2a_0} e^{-r/2a_0}$	2p

Les fonctions radiales $R_{n\ell}(r)$ de l'atome d'hydrogène sont des fonctions réelles et forment un système orthonormé complet :

$$\langle R_{n\ell} | R_{n'\ell'} \rangle = \int_0^\infty R_{n\ell}(r) R_{n'\ell'}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'}$$

Finalement, les états de l'atome d'hydrogène sont décrits par des fonctions d'onde dépendant des trois nombres quantiques : n nombre quantique principal, ℓ nombre quantique orbital et m nombre quantique magnétique :

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \qquad \begin{cases} n = 1, 2, \ldots, \infty \\ 0 \le \ell \le n-1 \\ -\ell \le m \le +\ell \end{cases}$$

De telles fonctions d'onde décrivent les diverses orbitales atomiques de l'atome: 1s, 2s, 2p, etc. Les expressions explicites des premières orbitales sont résumées dans le tableau suivant:

n	ℓ	m	Notation	$\Psi_{n\ell m}$
1	0	0	1s	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{\sqrt{8\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
2	1	0	$2p_0$	$\frac{1}{\sqrt{8\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta$
2	1	±1	$2p_{\pm1}$	$\frac{1}{4\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$

V-2° Parité des orbitales atomiques

Lors de l'opération inversion des coordonnées de position, les orbitales atomiques $\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ peuvent changer de signe. Etant donné que la coordonnée r reste inchangé, la parité des orbitales atomiques est celle des harmoniques sphériques $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ c'est-à-dire :

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = (-1)^\ell \Psi_{n\ell m}(r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$$

Autrement dit, les orbitales de symétrie $\ell = 0, 2, 4, \dots$ (ns, nd, ng, …) sont paires et celles de symétrie $\ell = 1, 3, 5, \dots$ (np, nf, nh, …) sont impaires. Cette propriété de parité permet des simplifications considérables dans les calculs des intégrales. En effet, pour calculer par exemple la matrice (x) associée à l'opérateur position $\hat{x} = x$ dans la base des orbitales atomiques 1s, 2s, $2p_z$:

$$(x) = \begin{pmatrix} \langle 1s|x|1s\rangle & \langle 1s|x|2s\rangle & \langle 1s|x|2p_z\rangle \\ \langle 2s|x|1s\rangle & \langle 2s|x|2s\rangle & \langle 2s|x|2p_z\rangle \\ \langle 2p_z|x|1s\rangle & \langle 2p_z|x|2s\rangle & \langle 2p_z|x|2p_z\rangle \end{pmatrix}$$

l'utilisation de la parité permet de préciser les intégrales non nulles. Comme x est impaire, les intégrales non nulles sont celles qui font intervenir les orbitales de parité différentes. D'où :

$$(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \langle 1s|x|2p_z\rangle \\ 0 & 0 & \langle 2s|x|2p_z\rangle \\ \langle 2p_z|x|1s\rangle & \langle 2p_z|x|2s\rangle & 0 \end{pmatrix}$$

Comme la position x et les orbitales atomiques 1s, 2s et $2p_z$ sont réelles, la matrice est symétrique, c'est-à-dire $\langle 1s|x|2p_z\rangle = \langle 2p_z|x|1s\rangle$ et $\langle 2s|x|2p_z\rangle = \langle 2p_z|x|2s\rangle$. Il demeure enfin deux intégrales à calculer au lieu de neufs au départ.

V-3° Spectre énergétique

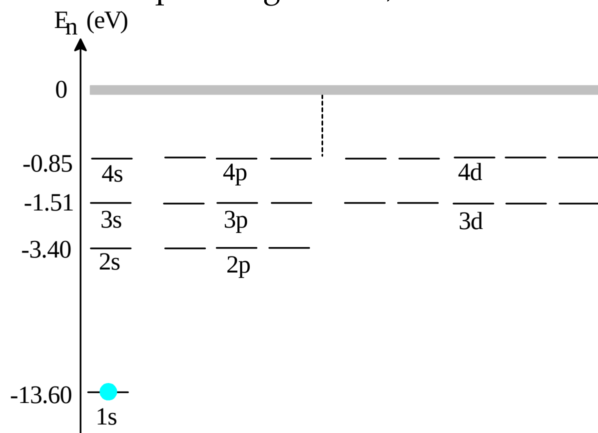
Les niveaux d'énergies des orbitales atomiques $\Psi_{n\ell m}$ de l'atome d'hydrogène sont donnés par :

$$E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}\right)\frac{1}{n^2}, \qquad E_n = -\frac{13.60}{n^2}\ (\text{eV})$$

L'indépendance de E_n des deux nombres quantiques ℓ et m entraîne à une dégénérescence des états. Pour un niveau n donné, comme m prend $(2\ell+1)$ valeurs possibles et ℓ est comprise entre 0 et n-1, le degré de dégénérescence est donné par la suite arithmétique :

$$\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell+1) = 1+3+\dots+(2n-1) \quad = \quad n^2$$

Ainsi, à un niveau n donné correspond n^2 orbitales atomiques dégénérées, comme illustré par le diagramme d'énergie ci-après. Tous les niveaux d'énergie ($1 \le n < \infty$) de l'atome possèdent des énergies négatives $E_n < 0$, ils correspondent donc à des états liés. Si l'atome est isolé, l'unique électron occupe le niveau de plus basse énergie ($E_1 = -13.60$eV) qui correspond à l'état fondamental Ψ_{1s}. Sous l'effet d'une radiation extérieure d'énergie hν, l'électron peut occuper les niveaux d'énergie supérieure ($E_2 = -3.4$ eV, $E_3 = -1.5$ eV, …) qui correspondent aux états excités de l'atome.



La dépendance de l'énergie en $1/n^2$ implique que les niveaux excités se rapprochent

davantage à raison que n augmente. A la limite $n\to\infty$, l'énergie s'annule (E_∞=0), l'électron est envoyé à l'infini et l'atome se trouve dans un état ionisé ($H \to H^+ + e$). Cette ionisation nécessite une énergie $|E_\infty - E_1|$= 13.60eV appelée énergie d'ionisation ou potentiel d'ionisation de H. L'électron éjecté à l'infini ($n\to\infty$) qui se trouve dans un état non lié (état de continuum) est une particule libre où elle n'est soumise à aucun champ de potentiel, son énergie est continue.

V-4° Système des unités atomiques :

Trois systèmes d'unités communément employées en mécanique quantique : systèmes MKS, CGS et u.a. Le système des unités atomiques (u.a) est un système qui a été introduit afin d'apporter des simplifications des valeurs des constantes physiques fondamentales telles que $\hbar$ (constante de Planck), m_e (masse de l'électron) et e (charge de l'électron) :

$$\hbar = 1\,\text{u.a} \qquad m_e = 1\,\text{u.a} \qquad e = 1\,\text{u.a}$$

De ce fait l'énergie de l'atome d'hydrogène E_n et le rayon de la première orbite de Bohr a_0 prennent des valeurs simplifiées. Ces deux quantités ont pour expressions dans les trois systèmes des unités :

Système MKS	Système CGS	Système u.a
$E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2}\right)\frac{1}{2n^2}$ *(joule)* $a_0 = (4\pi\varepsilon_0)\frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ *(m)*	$E_n = -\left(\frac{m_e e^4}{\hbar^2}\right)\frac{1}{2n^2}$ *(erg)* $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ *(cm)*	$E_n = -\frac{1}{2n^2}$ *(hartree)* $a_0 = 1$ *(bohr)*

Dans le système u.a, les deux nouvelles unités "le hartree" pour l'énergie et "le bohr" pour la longueur s'obtiennent de la manière suivante :

$$1\,\text{hartree} = 1\text{u.a} = m_e e^4/\hbar^2 = 27.21\,\text{eV}$$
$$1\text{bohr} = 1\text{u.a} = \hbar^2/m_e e^2 = 0.529\,\text{A°}$$

VI- Méthode des variations

VI-1° Principe variationnel

Jusqu'ici nous n'avons considéré que le cas des systèmes simples où l'on a pu déterminer les solutions de l'équation de Schrödinger de façon exacte. La majorité des problèmes en mécanique quantique ne peuvent être traité que dans une façon approchée au moyen des méthodes d'approximation. La méthode des variations est une méthode largement utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$ où il est impossible de connaître ses solutions de façon exacte. Pour tout problème, l'inconnu est toujours la fonction d'onde Ψ. Si l'on part d'une fonction d'onde quelconque (appelée fonction d'essaie Ψ_{essai}), on obtient pas l'énergie exacte E_0 du système, mais une énergie moyenne que nous notons W :

$$W = \frac{\langle\Psi_{essai}|\hat{H}|\Psi_{essai}\rangle}{\langle\Psi_{essai}|\Psi_{essai}\rangle} \neq E_0$$

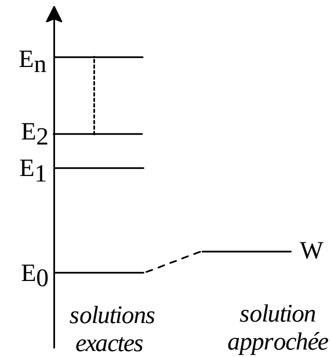
La méthode des variations consiste à faire varier Ψ_{essai} de telle manière que l'énergie W soit la plus proche possible de E_0. Pour résoudre ce problème, on doit faire appel au théorème variationnel suivant.

Théorème :

> "L'énergie moyenne W est toujours une limite supérieure de l'énergie exacte E_0 de l'état fondamental" :
>
> $$E_0 \leq W \quad \Leftrightarrow \quad E_0 \leq \frac{\langle \Psi_{essai} | \hat{H} | \Psi_{essai} \rangle}{\langle \Psi_{essai} | \Psi_{essai} \rangle}$$

Pour démontrer ce théorème, on part de l'hypothèse que l'opérateur $\hat{H}$ admet une famille de fonctions propres $\{\Psi_0, \Psi_1, \ldots, \Psi_n\}$ et valeurs propres $\{E_0, E_1, \ldots, E_n\}$. Supposons que ces valeurs propres sont classées par ordre croissant $E_0 < E_1 <, \ldots, < E_n$. Dans ce cas, on a :

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$$



Comme $\hat{H}$ est hermitique, les fonctions propres $\{\Psi_i\}$ forment une base orthonormée complète, $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$, on peut donc développer la fonction d'essai en série des Ψ_i :

$$\Psi_{essai} = \sum_{i=0}^{n} c_i \Psi_i$$

Pour simplifier, supposons que Ψ_{essai} est normalisée pour pouvoir écrire :

$$W = \langle \Psi_{essai} | \hat{H} | \Psi_{essai} \rangle = \left\langle \sum_i c_i \Psi_i \middle| \hat{H} \middle| \sum_j c_j \Psi_j \right\rangle$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \Psi_i | E_j | \Psi_j \rangle$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j E_j \delta_{ij}$$

Etant donné que les fonctions de base sont orthonormées, les seules termes non nuls sont ceux qui correspondent à $i = j$. D'où :

$$W = \sum_i c_i^* c_i E_i = \sum_i |c_i|^2 E_i$$

Soustrayons membre à membre l'énergie exacte E_0, l'équation devient :

$$W - E_0 = \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0)$$

Par hypothèse E_0 est l'énergie de l'état fondamental, donc $E_i - E_0 \geq 0$, et le module des coefficients est toujours positif $|c_i|^2 \geq 0$. Ainsi, le membre de droit est toujours positif ou nul et le théorème est démontré :

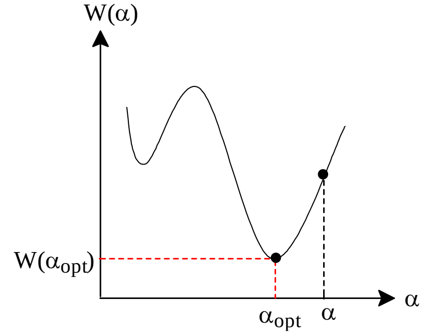
$$E_0 \leq W \quad \Leftrightarrow \quad E_0 \leq \langle \Psi_{essai} | \hat{H} | \Psi_{essai} \rangle$$

La valeur moyenne associée à la fonction d'essai est toujours supérieure à l'énergie

exacte $W > E_0$, l'égalité $W = E_0$ n'étant réalisée que si et seulement si la fonction d'essai est identique à la fonction d'onde exacte du système ($\Psi_{essai} \equiv \Psi_0$). Le théorème qu'on vient d'énoncer traduit donc le principe variationnel où il est à la base du procédure de calcul des fonctions d'onde inconnues.

En pratique, on choisit une famille de fonction d'essai Ψ_α dépendant d'un paramètre α ou d'un certain nombre de paramètres $\{\alpha_1, \alpha_2, \ldots\}$ appelés paramètres variationnels. On calcule l'énergie moyenne W associée :

$$W(\alpha) = \frac{\langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle}$$



La variation de $W(\alpha)$ en fonction de α peut se traduire schématiquement par le graphique ci-contre. Pour que $W(\alpha)$ soit la plus basse, c'est-à-dire la plus proche de E_0, on dérive l'énergie par rapport à α :

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha} = 0$$

Cette équation constitue la condition de minimisation de l'énergie, elle fournit la valeur optimale du paramètre variationnel (α_{opt}) et l'énergie minimale $W(\alpha_{opt})$ recherchée. On espère alors que $\Psi(\alpha_{opt})$ sera une bonne représentation de l'état fondamental Ψ_0, et que $W(\alpha_{opt})$ sera une bonne approximation de son énergie E_0. Le choix de fonctions d'essai est important pour accéder à des solutions acceptables. Ce choix se base sur la nature du système physique à traiter et aussi sur les conditions de bonne fonction d'onde.

VI-2° Application à l'oscillateur harmonique :

On se propose de rechercher par la méthode des variations la fonction d'onde de l'état fondamental de l'oscillateur harmonique. Supposons que nous ne pouvons pas résoudre cet exemple par une méthode exacte. Pour l'oscillateur harmonique, on sait que la fonction d'onde $\Psi(x)$ de l'état fondamental doit être une fonction symétrique par rapport au centre x=0 :

$$\Psi(x) = \Psi(-x)$$

et qui s'annule aux bornes de x qui peuvent être finies ou infinies :

$$x \in [-a, +a] \quad \rightarrow \quad \Psi(+a) = \Psi(-a) = 0$$
$$x \in]-\infty, +\infty[\quad \rightarrow \quad \Psi(-\infty) = \Psi(+\infty) = 0$$

Nous pouvons alors choisir deux fonctions d'essai possibles :

$$\Psi_1(x) = \cos \alpha x \qquad -\frac{\pi}{2\alpha} \leq x \leq +\frac{\pi}{2\alpha}$$
$$\Psi_2(x) = e^{-\alpha x^2/2} \qquad -\infty \leq x \leq +\infty$$

où α est le paramètre variationnel (on peut vérifier que les deux fonctions s'annulent aux bornes correspondant). L'énergie moyenne associée à une fonction d'essai est :

$$W = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \qquad \text{avec} \qquad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

En remplaçant chaque fonction d'essai dans W, on obtient les deux résultats suivants :

$$\Psi_1(x) \quad \rightarrow \quad W_1(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha^2 + k\left(\frac{\pi^2}{24} - \frac{1}{4}\right)\frac{1}{\alpha^2}$$

$$\Psi_2(x) \quad \rightarrow \quad W_2(\alpha) = \frac{\hbar^2}{2m}\alpha + \left(\frac{1}{4}k - \frac{\hbar^2}{4m}\alpha^2\right)\frac{1}{\alpha}$$

Les dérivations de W(α) donnent :

$$\frac{\partial W_1}{\partial \alpha} = \frac{\hbar}{m}\alpha - k\left(\frac{\pi^2}{12} - \frac{1}{2}\right)\frac{1}{\alpha^3} = 0 \quad \rightarrow \quad \alpha_{opt} = \frac{\sqrt{km}}{\hbar}\left[\left(\frac{\pi^2}{6} - 1\right)\right]^{1/2}$$

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha} = \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{k}{4\alpha^2} = 0 \quad \rightarrow \quad \alpha_{opt} = \frac{\sqrt{km}}{\hbar}$$

La substitution de α_{opt} dans W donne l'énergie minimale dans chaque cas :

$$W_1(\min) = \left(\frac{\pi^2}{12} - \frac{1}{2}\right)^{1/2} \hbar\sqrt{\frac{k}{m}} = 0.57\hbar\sqrt{\frac{k}{m}} = 0.57\,h\nu$$

$$W_2(\min) = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{k}{m}} = 0.5\,h\nu$$

La comparaison à la valeur exacte (obtenue par la résolution directe de l'équation de l'oscillateur harmonique, *voir plus haut*) correspondant à l'état fondamental :

$$E_0 = 0.5\,h\nu$$

révèle que la fonction d'essai $\Psi_1(x) = \cos\alpha x$ donne une énergie $W_1 > E_0$ avec une erreur relative de 14%. Par contre, avec la fonction $\Psi_2(x) = e^{-\alpha x^2/2}$ nous obtenons la valeur exacte de l'énergie $W_1 = E_0$, car cette fonction a exactement la même forme que la solution exacte de l'état fondamental (*voir paragraphe III*). Avec ces deux exemples, on voit que le principe variationnel est bien vérifié ($E_0 \leq W1$) :

> "Plus la fonction d'essaie est proche de la vraie fonction d'onde plus l'estimation de l'énergie est meilleure"

VI-3° Application à un atome hydrogénoïde :

Un atome hydrogénoïde est un système constitué d'un seul électron gravitant autour d'un noyau de charge +Ze (H, He^{+}, Li^{2+}, …). L'hamiltonien d'un tel système est :

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\widehat{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{Ze^2}{r}$$

qui dans le système u.a prend la forme simplifiée suivante :

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\widehat{L}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r}$$

Pour l'état fondamental 1s, les solutions exactes sont :

$$\Psi_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr} \qquad E_{1s} = -\tfrac{1}{2}Z^2 \text{ (hartree)}$$

Pour l'application du principe variationnel, on doit choisir une fonction d'onde physiquement acceptable surtout d'être finie dans l'intervalle $[0,+\infty[$. Deux fonctions d'essaie sont alors possibles :

$$\Psi_1(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \qquad \Psi_2(r) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r}$$

où α est le paramètre variationnel à optimiser dans chaque cas. Comme les deux fonctions sont normalisées, l'énergie s'écrit :

$$W = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad \text{avec} \quad \hat{H} = -\frac{1}{2r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} - \frac{Z}{r}$$

Remarquons que nous avons réécrit l'opérateur $\hat{H}$ sans la partie angulaire (contenue dans $\hat{L}^2$), ceci est valable lorsque les fonctions d'onde à appliquer sont indépendantes des angles (θ,φ). La substitution de $\Psi_1(r)$ et ensuite $\Psi_2(r)$ dans W conduit aux résultats suivants :

$$W_1(\alpha) = \frac{3}{2}\alpha - \sqrt{\frac{8}{\pi}}Z\sqrt{\alpha} \qquad W_2(\alpha) = \frac{1}{2}\alpha^2 - Z\alpha$$

Les dérivations donnent :

$$\frac{\partial W_1}{\partial(\sqrt{\alpha})} = 3\sqrt{\alpha} - \sqrt{\frac{8}{\pi}}Z = 0 \quad \rightarrow \quad \alpha_{opt} = \frac{8}{9\pi}Z^2 = 0.2829\,Z^2$$

$$\frac{\partial W_2}{\partial \alpha} = \alpha - Z = 0 \quad \rightarrow \quad \alpha_{opt} = Z$$

La substitution de α_{opt} dans W donne l'énergie minimale dans chaque cas :

$$W_1(\min) = -\frac{4}{3\pi}Z^2 = -0.4244\,Z^2$$

$$W_2(\min) = -\frac{1}{2}Z^2 = -0.5000\,Z^2$$

La comparaison à la valeur exacte correspondant à l'état fondamental, $E_0 = -0.5\,Z^2$, révèle que la fonction d'essai $\Psi_1(r)$ donne une énergie $W_1 > E_0$ avec une erreur relative de 15%. Par contre, avec la fonction $\Psi_2(r)$ nous obtenons l'énergie exacte $W_1 = E_0$. La fonction d'essai $\Psi_2(r)$ est alors le meilleur choix pour représenter l'état fondamental 1s de l'hydrogénoïde.

Université Sidi Mohamed Ben Abdellah
Faculté des Sciences D. Mehraz Fès
Département de Chimie

SMC-S4
Complément de Physique
TD de Mécanique Quantique

Exercice 1° : On donne les fonctions d'onde suivantes définies dans l'intervalle $x \in [0, \infty[$:

$$\Psi_1(x) = \alpha x^2 \qquad \Psi_2(x) = e^{\alpha x^2} \qquad \Psi_3(x) = e^{-\alpha x} \qquad \Psi_4(x) = e^{-\alpha x^2}$$

α étant un paramètre défini réel et positif.

(a) Lesquelles vérifient les conditions de bonnes fonctions d'onde? Pour celles qui ne les sont pas, indiquer la raison.

(b) Parmi les bonnes fonctions d'onde, indiquer celles qui sont fonctions propres de l'opérateur $\hat{A} = d^2/dx^2$. A quelle condition $\Psi_4(x) = e^{-\alpha x^2}$ est-elle fonction propre de l'opérateur $\hat{B} = -d^2/dx^2 + \beta x^2$?

(c) Parmi les opérateurs suivants, indiquer ceux qui sont linéaires :

$$\hat{A} = \sin \qquad \hat{B} = d/dx \qquad \hat{C} = \sqrt{} \qquad \hat{D} = d^2/dx^2$$

Exercice 2° : En utilisant le concept de fonctions paire et impaire, assurez-vous par simple inspection lesquelles des intégrales suivantes sont identiquement nulles :

(a) $\int_0^{\pi} \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi$ (b) $\int_{-\pi}^{+\pi} \sin\varphi \cos\varphi$ (c) $\int_{-1}^{+1} x \cos x \, dx$

(d) $\int_{-1}^{+1}\int_{-1}^{+1} x^2 y \, dx\, dy$ (e) $\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-x^2} dx$ (f) $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx$

Exercice 3° : On donne les deux matrices $A = \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 2 \end{pmatrix}$ et $B = \begin{pmatrix} 0 & a \\ a & 0 \end{pmatrix}$.

(a) La matrice A est-elle hermitique, inversible et/ou diagonalisable ?

(b) A quelle condition la matrice B est-elle hermitique? Trouver ses valeurs propres et ses vecteurs propres. Les valeurs propres sont-elles réelles et les vecteurs propres sont-ils orthogonaux?

(c) Calculer AB et BA. Le produit des deux matrices est-il commutatif?

(d) Calculer l'adjoint de AB sachant que a est réel. Vérifier que $(AB)^+ = B^+A^+$.

Exercice 4° : On donne les deux fonctions d'onde $\Psi_0(x) = N_0 e^{-\alpha x^2/2}$ et $\Psi_1(x) = N_1 x\, e^{-\alpha x^2/2}$ définies dans l'intervalle $x \in]-\infty, +\infty[$. Normaliser les deux fonctions à l'unité et montrer qu'elles sont orthogonales. On donne :

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \times 3 \times \dots \times (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}\,, \qquad \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

Exercice 5° : Montrer que le produit scalaire de deux fonctions d'onde vérifie la relation $\langle \Phi_i | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \Phi_i \rangle^*$. Soit $|\Phi_i\rangle = |\hat{A}\Psi_i\rangle$ un ket de l'espace direct $\mathcal{E}$ des états. En utilisant son dual $\langle \Phi_i | \in \mathcal{E}^*$, démontrer la relation $\langle \Psi_i | \hat{A}^+ | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle^*$ entre l'opérateur $\hat{A}$ et son adjoint $\hat{A}^+$.

Exercice 6° : Dans l'hypothèse d'une base orthonormée formée des trois kets $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$ et $|\varphi_3\rangle$ de l'espace direct, on exprime un ket $|\Psi\rangle$ du même espace par le développement linéaire $|\Psi\rangle = i|\varphi_1\rangle + (1-i)|\varphi_2\rangle + \sqrt{2}|\varphi_3\rangle$.

Sachant qu'à chaque ket $|\varphi_i\rangle$ de la base est associé son bra $\langle\varphi_i|$:
- quel est le dual de $|\Psi\rangle$?
- quelle est la représentation matricielle de $|\Psi\rangle$ et $\langle\Psi|$ dans la base considérée?
- calculer le produit scalaire $\langle\Psi|\Psi\rangle$ et en déduire le facteur de normalisation de Ψ .

Exercice 7° : Soit $\hat{A}$ un opérateur hermitique défini dans une base $\{\varphi_i\}$. A quelle condition on a l'égalité $\langle\varphi_i|\hat{A}|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_j|\hat{A}|\varphi_i\rangle$? Quelles sont les conditions requises pour qu'un élément de matrice $\langle\varphi_i|\hat{A}|\varphi_j\rangle$ soit nul?

Exercice 8° : Montrer les identités mathématiques suivantes :

$$[\hat{A},\hat{B}] = -[\hat{B},\hat{A}] \qquad [\hat{A},\hat{B}+\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}] + [\hat{A},\hat{C}]$$

$$[\lambda\hat{A},\hat{B}] = \lambda[\hat{A},\hat{B}] \qquad [\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$$

Développer les deux commutateurs $[\hat{A},\hat{B}^2]$ et $[\hat{A}^2,\hat{B}]$.

Exercice 9° : Pour une particule de masse m se mouvant dans un potentiel scalaire $V(x)$, calculer les commutateurs suivants :

$$[x,\hat{p}_x] \qquad [x,\hat{p}_x^2] \qquad [x,V(x)] \qquad [\hat{p}_x,V(x)] \qquad [x,\hat{H}] \qquad [\hat{H},x\hat{p}_x]$$

Dans le cas d'un potentiel dépendant du temps $V(x,t)$ que vaut $[t,\hat{H}]$.

Exercice 10° : Soient $\hat{A}$ et $\hat{B}$ deux opérateurs hermitiques non dégénérés.
(a) Montrer que les valeurs propres d'un opérateur hermitique sont réelles et que ses fonctions propres sont orthogonales.
(b) Montrer que si $\hat{A}$ et $\hat{B}$ commutent, ils admettent un système commun de fonctions propres. Réciproquement, montrer que s'ils possèdent un système commun de fonctions propres, ils commutent.
(c) A quelle condition on a l'égalité $(\hat{A}+\hat{B})^2 = \hat{A}^2 + 2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}^2$?

Exercice 11° : Considérons une particule de masse m mobile dans un référentiel tri–direct *Oxyz* .

(a) Etablir les expressions quantiques des composantes $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$ du moment cinétique en coordonnées cartésiennes. Utiliser le système u.a pour exprimer ces composantes.

(b) Calculer les commutateurs $[\hat{L}_p,\hat{L}_q]$ et $[\hat{L}^2,\hat{L}_q]$ avec $p,q = x,y$ *ou* z . Commenter.

(c) Pourquoi les opérateurs $\hat{L}^2$, $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ et $\hat{L}_z$ doivent être hermitiques?

(d) Pourquoi les opérateurs escalateurs $\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$ et $\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$ ne sont pas hermitiques alors que leurs produits $\hat{L}_+\hat{L}_-$ et $\hat{L}_-\hat{L}_+$ les sont ?

Exercice 12° : En mécanique quantique l'opérateur carré $\hat{L}^2$ du moment cinétique orbital appliqué sur une fonction angulaire $Y(\theta,\varphi)$ vérifie l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\hat{L}^2 Y(\theta,\varphi) = -\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)Y(\theta,\varphi) = \hbar^2\ell(\ell+1)Y(\theta,\varphi)$$

Montrer que si on pose $Y(\theta,\varphi) = F(\theta)\,\Phi(\varphi)$ l'équation précédente se sépare en deux équations différentielles indépendantes. Déterminer l'expression normalisée de $\Phi(\varphi)$ et vérifier que l'opérateur $\hat{L}_z$ est quantifié et non dégénéré.

Exercice 13° : Les harmoniques sphériques sont définies par :

$$Y_{\ell,m}(\theta,\varphi)=\frac{N_{\ell,m}}{\sqrt{2\pi}}\,P_\ell^{|m|}(\cos\theta)\,e^{im\varphi} \qquad \text{avec} \qquad N_{\ell,m}=\left[\frac{(2\ell+1)\,(\ell-|m|)\,!}{2\,(\ell+|m|)\,!}\right]^{1/2}$$

En posant $\xi=\cos\theta$, les polynômes associés de Legendre sont :

$$P_\ell^{|m|}(\xi)=\frac{(-1)^{\ell+|m|}}{2^\ell\,\ell!}\,(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}\,\frac{d^{\ell+|m|}}{d\xi^{\ell+|m|}}(1-\xi^2)^\ell$$

(a) Vérifier que les fonctions $Y_{\ell,0}$ sont réelles. En déduire leur parité et celle des harmoniques sphériques $Y_{\ell,m}$ en général.

(b) Trouver les expressions des premières harmoniques sphériques $Y_{0,0}$, $Y_{1,0}$ et $Y_{1,\pm1}$. Donner leurs expressions en coordonnées cartésiennes. Sous cette forme, justifier la parité de chacune de ces harmoniques sphériques.

(c) Représenter les surfaces de densités associées à $Y_{0,0}$ et $Y_{1,0}$. Donner des exemples où $Y_{0,0}$ et $Y_{1,0}$ peuvent intervenir.

Exercice 14° : On donne les harmoniques sphériques $Y(\theta,\varphi)=N$ et $Y'(\theta,\varphi)=N'\cos\theta$ fonctions propres de $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$:

(a) Normaliser les deux fonctions et montrer qu'elles sont orthogonales.

(b) Attribuer les nombres quantiques ℓ et m associés à chacune des fonctions.

(c) Partant de $Y'(\theta,\varphi)$, trouver les expressions des harmoniques sphériques ayant même ℓ mais m différents.

Exercice 15° : Etablir l'équation de Schrödinger pour chacun des systèmes stationnaires suivants :

(a) rotateur rigide sphérique
(b) oscillateur harmonique
(c) atome He et son isoélectronique H^-
(d) ion moléculaire H_2^+

Dans chaque cas, préciser les variables impliquées dans la fonction d'onde et les éléments d'intégration impliquées dans la condition de normalisation.

Exercice 16° : On se propose de déterminer les états stationnaires d'une particule de masse m plongée dan un puits de potentiel défini par :

$$V(x)=0 \qquad \text{pour} \quad 0\le x\le L$$
$$V(x)=\infty \qquad \text{pour} \quad x<0 \text{ et } x>L$$

(a) Quelles sont les parties d'espace interdites à la particule? En déduire les conditions aux limites que doit satisfaire la fonction d'onde $\Psi(x)$ du système.

(b) Ecrire l'équation de Schrödinger de tel système en introduisant le nombre d'onde $k=(2mE/\hbar^2)^{1/2}$. Trouver les solutions de l'équation de Schrödinger $\Psi_n(x)$ et E_n et montrer qu'elles sont sous la dépendance d'un nombre quantique n à définir. Pourquoi le cas $n=0$ est-il impossible? Montrer que deux fonctions d'onde Ψ_n et $\Psi_{n'}$ différentes sont orthogonales.

Exercice 17° : On donne la fonction d'onde $\Psi(x)=(1/4\pi)^{1/4}(2x^2-1)\,e^{-x^2/2}$ représentant un état quantique de l'oscillateur harmonique.

(a) Vérifier que $\Psi(x)$ est normée.

(b) Ψ possède-t-il des points nodaux? Trouver la distance de maximum de densité x_{max} et la distance moyenne <x>. Commenter.

(c) Tracer la densité de probabilité $D(x)=|\Psi(x)|^2$ en fonction de x.

Exercice 18° : Considérons un atome d'hydrogène exposé à un champ magnétique $\vec{B}$ statique et uniforme dirigé suivant la direction Oz. Au moment cinétique $\vec{L}$ de l'électron est associé le moment magnétique $\vec{\mu}$ propre qui lui est colinéaire et proportionnel $\vec{\mu}=-(e/2m_e)\vec{L}$. L'énergie d'interaction entre ce moment et le champ magnétique $\vec{B}$ est $W=-\vec{\mu}\vec{B}$. Cette interaction donne lieu au phénomène connu sous le nom d'effet Zeeman.

(a) En utilisant le système des unités CGS, rappeler l'expression de l'hamiltonien $\hat{H}^0$ de l'atome d'hydrogène isolé et ses énergies propres E_n^0 associées aux fonctions propres $\Psi_{n\ell m}$.

(b) Ecrire l'hamiltonien $\hat{H}$ de l'atome soumis au champ magnétique $\vec{B}$. Pourquoi $\Psi_{n\ell m}$ sont-elles également fonctions propres de $\hat{H}$. De quels nombres quantiques dépend l'énergie des états stationnaires de l'atome soumis au champ magnétique?

(c) Montrer qu'il n'y a pas d'effet Zeeman sur l'état $1s$, alors que sur l'état $2p$ cet effet provoque une levée de dégénérescence. Représenter les résultats sous forme d'un diagramme illustratif. Interpréter et commenter le spectre de raies qui en résulte.

Exercice 19° : Soit $\hat{A}$ un opérateur hermitique dont sa valeur moyenne observable dans un état Ψ peut dépendre explicitement du temps :

$$\langle A\rangle=\langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle=\int\Psi^*(x,t)\hat{A}\Psi(x,t)dx$$

(a) Montrer que la variation temporelle de $\langle A\rangle$ obéit à la relation d'Ehrenfest suivante:

$$\frac{\partial\langle A\rangle}{\partial t}=\left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle+\frac{1}{i\hbar}\left\langle[\hat{A},\hat{H}]\right\rangle$$

(b) Il s'agit d'appliquer cette relation au cas des opérateurs position $\hat{x}=x$ et impulsion $\hat{p}_x$. Dans le cas d'une particule de masse m soumise à un champ de potentiel $V(x)$, montrer que :

$$\frac{\partial\langle x\rangle}{\partial t}=\frac{\langle\hat{p}_x\rangle}{m} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial\langle p_x\rangle}{\partial t}=-\left\langle\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle$$

On utilisera les relations $[\hat{p}_x^2,\ x]=2\frac{\hbar}{i}\hat{p}_x$ et $[\hat{p}_x,V(x)]=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial V}{\partial x}$ sans les démontrer.

(c) Etablir la relation de Heisenberg dans le cas de l'observable produit $x\hat{p}_x$:

$$\frac{\partial\langle xp_x\rangle}{\partial t}=\frac{1}{i\hbar}\left\langle[x\hat{p}_x,\hat{H}]\right\rangle$$

Université Sidi Mohamed Ben Abdellah
Faculté des Sciences D. Mehraz Fès
Département de Chimie

SMC-S4
Complément de Physique – Mécanique Quantique
Problèmes de synthèse

Problème I – Puits de potentiel

On donne la fonction d'onde de l'état fondamental d'une particule piégée dans un puits de potentiel $V(x)=0$ de largeur L :

$$\Phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad n=1,2,3,\dots$$

1°- Calculer les valeurs moyennes $\langle x\rangle$, $\langle p_x\rangle$ et $\langle T_x\rangle$. Pourquoi $\langle T_x\rangle$ donne exactement la valeur propre E_n ?

2°- En statistique, la variance σ_A^2 d'une grandeur A est définie par $\sigma_A^2 = <A^2> - <A>^2$, elle permet la détermination de la déviation standard :

$$\Delta A=\sqrt{<A^2>-<A>^2}$$

qui est une mesure de la dispersion d'une distribution statistique autour de la valeur moyenne. Cette déviation sera considérée ici comme une incertitude sur la mesure de la grandeur A. A l'aide de la fonction $\Psi_n(x)$ on peut montrer que :

$$<x^2>=L^2\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{2n^2\pi^2}\right) \qquad \text{et} \qquad <p_x^2>=\frac{\hbar^2 n^2\pi^2}{L^2}$$

Déterminer Δx et Δp_x ainsi que le produit $\Delta x\Delta p_x$. La relation que vous obtenez dépend-t-elle de la largeur L du puits? Interpréter alors la relation d'incertitude de Heisenberg et la discuter pour les trois plus bas états stationnaires.

3°- Supposons qu'au temps $t=0$ la particule était préparée dans un état décrit par :

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{L}}\left(\sin\frac{\pi x}{L}+\sin\frac{2\pi x}{L}\right)$$

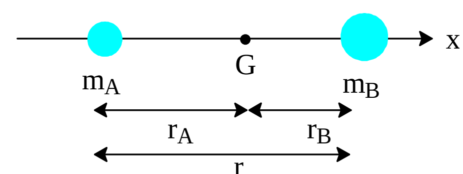
Écrivez la fonction d'onde de l'atome à un temps $t>0$. Déterminez la probabilité de trouver la particule au temps t avec :

$$\text{i) } E=\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}, \qquad \text{ii) } E=\frac{2\hbar^2\pi^2}{mL^2}, \qquad \text{iii) } E=\frac{9\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$$

Calculez la valeur moyenne de E.

Problème II – Oscillateurs diatomiques

Dans ce problème, on s'intéresse à l'étude du mouvement interne d'une molécule diatomique. Une molécule diatomique AB peut être assimilée à un système mécanique où les deux masses m_A et m_B vibrent harmoniquement autour de leur position d'équilibre. La liaison chimique de tel système est assimilée à un ressort de constante de raideur ou constante de force k.



Soit r_0 la distance d'équilibre de la molécule, $r = r_A + r_B$ la distance instantanée, r_A et r_B les séparations des deux masses relatives au centre de masse G. Le déplacement effectif des deux masses (élongation ou rétrécissement de la liaison) est mesurée par la quantité $x = r - r_0$.

1°- Dans un premier temps, on se place dans un référentiel d'origine O quelconque.

(a) Démontrer que l'énergie cinétique du système est :

$$T = \frac{1}{2}M_G V_G^2 + \frac{1}{2}\mu v^2$$

où $M_G = m_A + m_B$ est la masse totale, V_G la vitesse du centre de masse G, v la vitesse relative des deux masses et μ la masse réduite.

(b) Que devient cette énergie cinétique si on se place dans le référentiel barycentrique supposé fixe?

(c) Déterminer l'énergie potentielle du système.

2°- On se propose de trouver une forme simplifiée de l'équation de Schrödinger.

(a) Ecrire l'équation de Schrödinger du système.

(b) Réécrire cette équation en posant $\alpha = 2\mu E/\hbar^2$ et $\beta^2 = \mu k/\hbar^2$.

(c) Etablir les dimensions des deux paramètres α et β.

(d) Proposer un changement de variable x en ξ qui permet l'obtention de l'équation de Schrödinger sans dimension.

(e) Sachant que les énergies propres E_υ de l'oscillateur harmonique (υ nombre quantique de vibration et ν fréquence harmonique) sont :

$$E_\upsilon = \left(\upsilon + \tfrac{1}{2}\right)h\nu, \qquad \nu = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

montrer que l'hamiltonien sans dimension prend la forme simplifiée suivante :

$$\hat{H} = -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2$$

Quelles sont les valeurs propres ε_υ associées?

3°- Les fonctions propres de l'hamiltonien $\hat{H}$ sont de la forme :

$$\Psi_\upsilon(\xi) = H_\upsilon(\xi)\, e^{-\xi^2/2} \qquad \text{avec} \qquad H_\upsilon(\xi) = \sum_{\upsilon}^{\infty} a_\upsilon \xi^\upsilon$$

où $H_\upsilon(\xi)$ est un polynôme généralement de degré infini en ξ.

(a) Trouver l'équation différentielle que doivent vérifier ces polynômes.

(b) On peut montrer que la condition pour que $\Psi_\upsilon(\xi)$ soit une solution acceptable, c'est-à-dire $H_\upsilon(\xi)$ soit de degré υ fini, amène à la relation suivante :

$$H'_\upsilon = 2\upsilon H_{\upsilon-1}$$

où H'_υ est la dérivé première de H_υ. Montrer alors que les polynômes d'Hermite vérifient la relation de récurrence suivante :

$$H_\upsilon = 2\xi H_{\upsilon-1} - 2\upsilon H_{\upsilon-2}$$

(c) Connaissant les premiers polynômes d'Hermite $H_0 = 1$ et $H_1 = 2\xi$, déterminer les expressions des quatre premières fonctions d'onde correspondant à l'état fondamental $\upsilon = 0$ et aux états excités $\upsilon = 1, 2$ et 3. Discuter la parité et la forme des solutions ainsi obtenues.

4°- On donne la fonction d'onde suivante décrivant un état quantique de l'oscillateur :

$$\Psi(\xi) = N(4\xi^4 - 12\xi^2 + 3)\, e^{-\xi^2/2}$$

Par simple inspection attribuer le nombre quantique de vibration υ associé. Confirmer votre réponse par un calcul approprié.

5°- Applications :

(a) Sachant que la molécule d'acide chlorhydrique HCl possède une constante de force $k = 469\ N/m$, calculer l'énergie des niveaux de vibration en joule. Quelle sera la fréquence du photon absorbée au cours d'une transition du niveau $\upsilon = 0$ vers le niveau $\upsilon = 1$? Quelle est le nombre d'onde (en cm^{-1}) et la longueur d'onde (en Å puis en nm) associé au même photon absorbé? De quelle région du spectre électromagnétique s'agit-il?

(b) Comparer les constantes de force k_{HCl} et k_{DCl} des deux isotopes HCl et DCl sachant que le nombre d'onde respectif est 2883 cm^{-1} et 2068 cm^{-1}. Commenter.

(c) Comparer les constantes de force k_{CN} et k_{CN^+} des systèmes diatomiques CN et CN^+ sachant que le nombre d'onde respectif est 2069 et 1580 cm^{-1}. Commenter.

On donne :

masses atomiques : m_H = 1.008, m_D = 2.013, m_{Cl} = 35.453, m_C = 12.011, m_N = 14.007
constante de Planck : $h = 6.6262\ 10^{-34}$ J.s
nombre d'Avogadro : $N_a = 6.0231\ 10^{23}$
célérité de la lumière : $c = 2.9979\ 10^8$ m/s
1nm = 10^{-9} m, 1Å = 10^{-10} m, 1dyn = 10^{-5} N, 1erg = 10^{-7} J

Problème III – Représentation matricielle de l'opérateur position

On donne les deux fonctions d'onde unidimensionnelles décrivant trois états quantiques de l'oscillateur harmonique :

$$\Psi_a(x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\beta x^2/2} \qquad \Psi_b(x) = \left(\frac{4\beta^3}{\pi}\right)^{1/4} x\, e^{-\beta x^2/2} \qquad \Psi_c(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4} (2\beta x^2 - 1) e^{-\beta x^2/2}$$

1°- Par simple inspection, identifier le nombre quantique de vibration υ attaché à chaque fonction d'onde. Quelles sont les énergies propres associées?

2°- On s'intéresse ici à étudier l'opérateur position $\hat{x} = x$ dans la base (Ψ_a, Ψ_b, Ψ_c).

(a) Quelle est la représentation matricielle (x) de cet opérateur dans la base considérée. Montrer que cette matrice est symétrique.

(b) Par simple inspection des éléments matriciels de (x), préciser ceux qui sont nuls et ceux qui ne les sont pas. Pour ces derniers, déterminer leurs valeurs.

(c) Calculer les valeurs propres et les fonctions propres de la matrice (x). En déduire la valeur de la position moyenne réellement observable? Dans quel état peut être mesurée cette position moyenne? Déterminer le poids de participation des fonctions de base (Ψ_a, Ψ_b, Ψ_c) dans cet état.

3°- On suppose qu'une particule se trouve strictement dans l'état $\Psi_b(x)$.

(a) Dans quelle position moyenne se trouve la particule?

(b) Quelle est sa position nodale et sa position la plus probable?

On donne :

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1\times 3\times \ldots \times(2n-1)}{2^{n+1}}\sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}} \qquad \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

Problème IV – Théorème du viriel

On se propose ici d'étudier l'équilibre entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de quelques systèmes quantiques dans le sens du théorème du viriel. Soit $\hat{H}$ l'hamiltonien d'un système à une dimension :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x)$$

L'énergie potentielle V(x) pour la plupart des problèmes quantiques est une fonction de puissances de la variable x, c'est-à-dire :

$$V(x) = \lambda x^n$$

où n est un entier positif ou négatif et λ une constante réelle.

1°- (a) Calculer le commutateur $[\hat{H}, x\hat{p}_x]$. Pour ce calcul utiliser les relations $[\hat{p}_x^2,\ x] = 2\frac{\hbar}{i}\hat{p}_x$ et $[\hat{p}_x, V(x)] = \frac{\hbar}{i}\frac{dV(x)}{dx}$ sans les démontrer.

(b) Que vaut la valeur moyenne $\left\langle [\hat{H}, x\hat{p}_x] \right\rangle$ du commutateur $[\hat{H}, x\hat{p}_x]$ prise dans un état propre Ψ de l'opérateur hermitique $\hat{H}$ (état stationnaire)? Déduire la relation du viriel pour un champ de potentiel V(x) quelconque :

$$2\langle T\rangle = \left\langle x\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle$$

(c) Que vaut cette relation dans le cas d'un champ de potentiel $V(x) = \lambda x^n$.

(d) Appliquer le théorème du viriel au cas des deux systèmes quantiques: oscillateur harmonique et atome d'hydrogène.

2°- On se propose d'appliquer le théorème du viriel à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène décrit par la fonction gaussienne approchée suivante :

$$\Psi_{1s} = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

(a) Rappeler la forme de la fonction d'onde exacte de l'état fondamental 1s de l'atome d'hydrogène.

(b) Dans le cas de la fonction gaussienne et en utilisant le système des unités atomiques, montrer que :

$$\langle T\rangle = \frac{3}{2}\alpha \qquad\qquad \langle V\rangle = -\left(\frac{8\alpha}{\pi}\right)^{1/2}$$

(c) Trouver la valeur de α qui devrait satisfaire le théorème du viriel. Exprimer l'énergie totale E de l'atome en fonction du paramètre α et en déduire sa valeur. Comparer à la valeur exacte $E = -0.5$ u.a .

(d) Quelle est la valeur de α qui devrait être obtenue par la méthode de variation qui optimise l'énergie E? Commenter.

Expression du Laplacien radiale : $\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}$; *intégrale utile :* $\int_0^\infty r^4 e^{-2\alpha r^2} dr = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{(2\alpha)^5}\right)^{\frac{1}{2}}$

Corrections

Problème I – Puits de potentiel :
On donne la fonction d'onde d'une particule piégée dans un puits $V(x)=0$ de largeur L :

$$\Phi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \qquad n = 1,2,3, \dots$$

1°- La valeur moyenne d'une grandeur physique A qu'on peut mesurer dans un état $\Phi_n(x)$ est donnée par :

$$<A> \;=\; \frac{\langle\Phi_n|\hat{A}|\Phi_n\rangle}{\langle\Phi_n|\Phi_n\rangle} \;=\; \frac{\int\Phi_n^*\hat{A}\Phi_n dx}{\int\Phi_n^*\Phi_n dx}$$

Le problème considéré ici est un problème à une dimension, donc l'élément d'intégration est dx. Par ailleurs, comme la fonction d'onde $\Phi_n(x)$ est donnée sous la forme normée, cette valeur moyenne devient :

$$<A> \;=\; \langle\Phi_n|\hat{A}|\Phi_n\rangle = \int\Phi_n^*\hat{A}\Phi_n dx$$

En remplaçant $\Phi_n(x)$ par son expression, on obtient :

$$<A> \;=\; \frac{2}{L}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\hat{A}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx$$

Valeur moyenne de la position :

$$<x> \;=\; \frac{2}{L}\int_0^L x\sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx$$

Comme on a $\sin^2\theta=\frac{1}{2}(1-\cos 2\theta)$, il vient :

$$<x> \;=\; \frac{1}{L}\int_0^L x\left[1-\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right]dx \;=\; \frac{1}{L}\int_0^L x dx-\frac{1}{L}\int_0^L x\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)dx \;=\; \frac{L}{2}-\frac{1}{L}\int_0^L x\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)dx$$

L'intégration par partie de la fonction $x\cos kx$ donne :

$$\int_0^L x\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)dx \;=\; \left[\frac{L}{2n\pi}x\sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right)+\left(\frac{L}{2n\pi}\right)^2\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right]_0^L$$

$$=\; \frac{L}{2n\pi}\left[x\sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)+\frac{L}{2n\pi}\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right]_0^L \;=\; \frac{L}{2n\pi}\left(\frac{L}{2n\pi}-\frac{L}{2n\pi}\right) \;=\; 0$$

D'où :

$$\boxed{<x> \;=\; \frac{L}{2}}$$

La valeur moyenne de la position de la particule dépend de la largeur L du puits, elle est indépendante du nombre quantique n c'est-à-dire indépendante de l'état quantique $\Phi_n(x)$.

Valeur moyenne de l'impulsion $<p_x>$:

$$<p_x> \;=\; \frac{2}{L}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\hat{p}_x\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx \;=\; \frac{\hbar}{iL}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\left[\frac{\partial}{\partial x}\sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\right]dx$$

$$=\; \frac{\hbar n\pi}{iL^2}\int_0^L \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx$$

Comme $\sin\theta\cos\theta = \frac{1}{2}\sin 2\theta$, il vient :

$$< p_x > \ = \frac{\hbar n\pi}{2iL^2}\left[-\frac{L}{2n\pi}\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right]_0^L = \frac{\hbar}{2iL}(-1+1) = 0$$

D'où :

$$\boxed{< p_x > \ = \ 0}$$

La valeur moyenne de la quantité de mouvement de la particule est nulle quelque soit l'état stationnaire fondamental (n=1) ou excité (n=2,3,…).

Energie cinétique moyenne $< T_x >$:

$$< T_x > \ = \langle \Phi_n | \hat{T}_x | \Phi_n \rangle \quad \text{avec} \quad \hat{T}_x \Phi_n = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial x^2} = \sqrt{\frac{2}{L}}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\sin\frac{n\pi}{L}x\right) = \sqrt{\frac{2}{L}}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{n\pi}{L}\cos\frac{n\pi}{L}x\right) = \sqrt{\frac{2}{L}}\left[-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\sin\frac{n\pi}{L}x\right]$$

$$= -\frac{n^2\pi^2}{L^2}\left(\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{n\pi}{L}x\right) = -\frac{n^2\pi^2}{L^2}\Psi_n$$

D'où $\hat{T}_x \Phi_n = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2mL^2}\Phi_n$ et la valeur moyenne s'écrit :

$$< T_x > \ = \ \langle \Phi_n | \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2mL^2} | \Phi_n \rangle = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2mL^2}\langle \Phi_n | \Phi_n \rangle$$

Comme $\Phi_n(x)$ est normée, on aura :

$$\boxed{< T_x > \ = \ \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2}$$

On obtient exactement la valeur propre E_n de l'hamiltonien $\hat{H}$ puisque d'une part cet hamiltonien est purement cinétique (car $V(x) = 0$) et d'autre part les fonctions $\Phi_n(x)$ sont fonctions propres du même hamiltonien :

$$\boxed{E_n \ = \ \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2}$$

2°- L'erreur ΔA commise lors de la mesure d'une grandeur physique A est donnée par l'incertitude quadratique moyenne :

$$\Delta A = \sqrt{< A^2 > - < A >^2}$$

Incertitudes Δx et Δp_x :

$$\Delta x = \sqrt{< x^2 > - < x >^2} \quad \Rightarrow \quad < x >^2 \ = \frac{L^2}{4}, \quad < x^2 > = L^2\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2\pi^2}\right)$$

$$\Delta p_x = \sqrt{< p_x^2 > - < p_x >^2} \quad \Rightarrow \quad < p_x >^2 \ = \ 0, \quad < p_x^2 > = \frac{\hbar^2 n^2\pi^2}{L^2}$$

D'où :

$$\begin{cases} \Delta x \ = \ \dfrac{L}{2n\pi}\sqrt{\dfrac{1}{3}n^2\pi^2 - 2} \\ \Delta p_x \ = \ \sqrt{\dfrac{\hbar^2\pi^2}{L^2}} \ = \ \dfrac{\hbar n\pi}{L} \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \Delta x \Delta p_x \ = \ \hbar\sqrt{\frac{n^2\pi^2}{6} - 1}$$

On voit que le produit $\Delta x \Delta p_x$ ainsi obtenu est indépendant de la largeur du puits, par contre il dépend du nombre quantique n.

On peut montrer facilement que $\sqrt{\frac{n^2\pi^2}{6}-1}$ est une quantité toujours supérieure à 1 quelque soit le nombre quantique n. En effet :

$$\sqrt{\frac{n^2\pi^2}{6}-1} > 1 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{n^2\pi^2}{6} > 1 \qquad \forall n$$

Si n = 1, on a $\frac{\pi^2}{6} = 1.64 > 1$. On retrouve donc la relation d'incertitude de Heisenberg :

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$$

L'incertitude est d'autant plus grande que n est grand, c'est-à-dire l'erreur augmente vers les états excités. En effet :

	n	$\Delta x \Delta p_x$
état fondamental	1	$0.8\hbar$
1er état excité	2	$2.4\hbar$
2ème état excité	3	$3.7\hbar$
⋮	⋮	⋮

3°- Supposons qu'au temps t = 0 la particule était préparée dans un état décrit par :

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{L}}\left(\sin\frac{\pi x}{L} + \sin\frac{2\pi x}{L}\right)$$

Cet état est une combinaison linéaire normée de deux états : état fondamental $\Phi_1 = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{\pi x}{L}$ et premier état excité $\Phi_2 = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\frac{2\pi x}{L}$:

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 + \Phi_2)$$

L'évolution temporelle d'une fonction d'onde est donnée par le produit :

$$\Phi_n(x,t) = \Phi_n(x,0)\, e^{-\frac{iE_n}{\hbar}t}$$

D'où l'expression de la fonction à l'instant t :

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_1\, e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + \Phi_2\, e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}}\right)$$

Pour pouvoir déterminez la probabilité de trouver la particule au temps t avec les énergies :

$$\text{i) } E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}, \qquad \text{ii) } E = \frac{2\hbar^2\pi^2}{mL^2}, \qquad \text{iii) } E = \frac{9\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$$

on doit connaître à quel état appartient chacune des énergies sachant que :

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2$$

On voit immédiatement q'on a :

$$\text{i) } E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}, \qquad \text{ii) } E_2 = \frac{2\hbar^2\pi^2}{mL^2}, \qquad \text{iii) } E_3 = \frac{9\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$$

Pour une combinaison linéaire de fonctions d'onde $\Psi = \sum c_i \Psi_i$, la probabilité de trouver la particule dans l'état Ψ_i d'énergie E_i est proportionnelle au carré du coefficient de participation :

$$P_\Psi = |c_i|^2$$

Pour notre fonction d'onde :

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{L}}\left(\Phi_1\, e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + \Phi_2\, e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}}\right)$$

on aura :

$$\text{i)}\quad E = E_1 \quad \rightarrow \quad P_\Psi = \frac{1}{L}$$

$$\text{ii)}\quad E = E_2 \quad \rightarrow \quad P_\Psi = \frac{1}{L}$$

$$\text{iii)}\quad E = E_3 \quad \rightarrow \quad P_\Psi = 0$$

Pour le calcule de la valeur moyenne de E, on utilise la relation :

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

avec :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \frac{1}{L}\left\langle \Phi_1\, e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + \Phi_2\, e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \middle| \Phi_1\, e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + \Phi_2\, e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \right\rangle$$

$$= \frac{1}{L}\left[\langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_2 | \Psi_2 \rangle + 2\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle\right] = \frac{1}{L}\left(\frac{L}{2} + \frac{L}{2} + 0\right) = 1$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \left\langle \Phi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + \Phi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \middle| \hat{H} \middle| \Phi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} + \Phi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \right\rangle$$

$$= \left\langle \Phi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \middle| \hat{H} \middle| \Phi_1\, e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \right\rangle + \left\langle \Phi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \middle| \hat{H} \middle| \Phi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \right\rangle$$

$$+ \left\langle \Phi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \middle| \hat{H} \middle| \Phi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \right\rangle + \left\langle \Phi_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \middle| \hat{H} \middle| \Phi_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \right\rangle$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle + \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle \left\langle e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \middle| e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \right\rangle + \langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle \left\langle e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \middle| e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \right\rangle$$

On a :

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | E_1 | \Phi_1 \rangle = E_1 \langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle = E_1$$

$$\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_2 | E_2 | \Phi_2 \rangle = E_2 \langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle = E_2$$

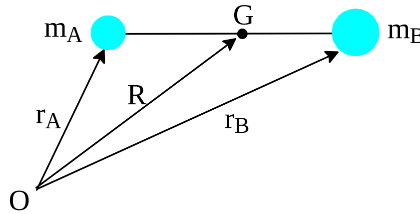
$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_1 | E_2 | \Phi_2 \rangle = E_2 \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle = 0$$

D'où la valeur moyenne de l'énergie :

$$E = E_1 + E_2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} + \frac{2\hbar^2 \pi^2}{mL^2} = \frac{5}{2}\frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2}$$

Problème II – Oscillateurs diatomiques :

1°- (a) Dans un premier temps, on se place dans un référentiel d'origine O quelconque. Dans ce référentiel, le mouvement de déplacement des deux masses m_A et m_B est repéré instantanément par les coordonnées suivants :



r_A et r_B étant les vecteurs positions des deux masses m_A et m_B, R celui du centre de masse G ($M_G = m_A + m_B$) par rapport au point fixe O. La position R du centre de masse et sa vitesse $\dot{R}$ sont définies par :

$$R = \frac{m_A r_A + m_B r_B}{m_A + m_B} \qquad \dot{R} = \frac{m_A \dot{r}_A + m_B \dot{r}_B}{m_A + m_B}$$

On pose :

$$\dot{r}_A = v_A, \qquad \dot{r}_B = v_B, \qquad \dot{R} = V_G$$

Si la vitesse de m_A par rapport m_B (dite vitesse relative) est v, alors on aura :

$$v = v_A - v_B$$

En résolvant simultanément les deux équations :

$$V_G = \frac{m_A v_A + m_B v_B}{m_A + m_B} \qquad \text{et} \qquad v = v_A - v_B$$

on trouve :

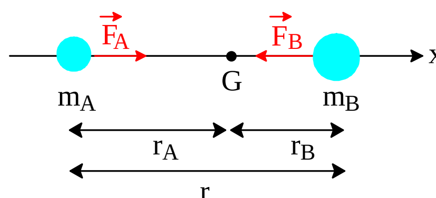
$$V_A = V_G + \frac{m_B}{m_A + m_B} v \qquad V_B = V_G - \frac{m_A}{m_A + m_B} v$$

L'énergie cinétique du système est :

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} m_A v_A + \frac{1}{2} m_B v_B = \frac{1}{2} m_A \left(V_G + \frac{m_B}{m_A + m_B} v \right)^2 + \frac{1}{2} m_B \left(V_G - \frac{m_A}{m_A + m_B} v \right)^2 \\ &= \frac{1}{2}(m_A + m_B) V_G^2 + \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} v^2 \\ &= \frac{1}{2} M_G V_G^2 + \frac{1}{2} \mu v^2 \end{aligned}$$

avec $\mu = \dfrac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ étant la masse réduite et $M_G = m_A + m_B$ la masse totale au barycentre.

(b) Si on se place maintenant dans le référentiel barycentrique supposé fixe, les deux masses se repèrent par les vecteurs positions suivantes :

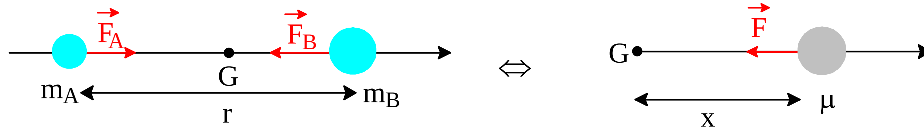


en particulier on a $R = 0$ et $\dot{R} = 0$, le terme d'énergie cinétique du centre de masse est nul.

L'énergie cinétique devient simplement :

$$T = \frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{p^2}{2\mu}$$

L'étude du système à deux masses m_A et m_B se ramène à celle d'un système effectif constitué d'une seule masse μ séparée du centre G par la quantité $x = r - r_0$:



(c) Comme le mouvement de déplacement s'effectue de façon harmonique, les deux forces de rappel F_A et F_B sont égales et proportionnelles au déplacement $x = r - r_0$:

$$F_A = F_B = F \qquad F = -kx$$

Comme cette force dérive de l'énergie potentielle, on aura :

$$F = -\frac{dV}{dx} \qquad V(x) = k\int_0^x x\,dx = \frac{1}{2}kx^2$$

Le potentiel de l'oscillateur harmonique est donc de type parabolique.

2°- (a) L'hamiltonien de Schrödinger correspond à l'énergie totale classique du système :

$$E = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2 \quad \rightarrow \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx\right)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}kx\right)\Psi = 0$$

En posant $\alpha = 2\mu E/\hbar^2$ et $\beta^2 = \mu k/\hbar^2$, l'équation devient :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + (\alpha - \beta^2 x)\,\Psi = 0$$

(b) Les dimensions de base pour exprimer toute grandeur physique sont :

[M] : masse, [L] : longueur, [T] : temps

La dimension de E est celle de l'énergie cinétique ($T = \frac{1}{2}mv^2$), de l'énergie potentielle ($V = \frac{1}{2}kx^2$) ou bien de l'énergie de rayonnement ($E = h\nu$). Ainsi, on obtient :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{x}{t}\right)^2 \quad \Rightarrow \quad E \equiv [M]\,[L]^2\,[T]^{-2}$$

$$h = \frac{E}{\nu} = Et \quad \Rightarrow \quad h \equiv [M]\,[L]^2\,[T]^{-1}$$

$$k = \frac{V}{x^2} = \frac{E}{x^2} \quad \Rightarrow \quad k \equiv [M]\,[T]^{-2}$$

Les dimensions des paramètres α et β s'écrivent donc :

$$\alpha = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad \Rightarrow \quad \alpha \equiv [L]^{-2}$$

$$\beta = \frac{\sqrt{k\mu}}{\hbar} \quad \Rightarrow \quad \beta \equiv [L]^{-2}$$

Les deux paramètres possèdent la même dimension $[L]^{-2}$. Sachant que la fonction d'onde $\Psi(x)$ n'a aucune dimension, l'équation de Schrödinger possède donc une dimension en $[L]^{-2}$, inverse de longueur au carré.

(c) Pour que cette équation soit sans dimension, on doit procéder à un changement de variable en écrivant :

$$\xi = \lambda x$$

Pour cela, il suffit de rechercher l'expression du facteur λ tel que la nouvelle variable ξ soit sans dimension :

$$\frac{d}{dx} = \frac{d}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} = \lambda\frac{d}{d\xi} \qquad \rightarrow \qquad \frac{d^2}{dx^2} = \lambda\frac{d}{dx}\left(\frac{d}{d\xi}\right) = \lambda^2\frac{d^2}{d\xi^2}$$

Avec ce changement de variable, l'équation différentielle devient :

$$\lambda^2\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \left(\alpha - \beta^2\frac{\xi^2}{\lambda^2}\right)\Psi = 0$$

soit :

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\lambda^2} - \frac{\beta^2}{\lambda^4}\xi^2\right)\Psi = 0$$

Ainsi par identification, on choisit le rapport $\beta^2/\lambda^4 = 1$, c'est-à-dire $\lambda = \sqrt{\beta}$. D'où :

$$\xi = \sqrt{\beta}x \qquad \text{et} \qquad \frac{\alpha}{\lambda^2} = \frac{\alpha}{\beta}$$

et l'équation de Schrödinger sans dimension s'écrit :

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2\right)\Psi = 0$$

(d) Sachant que les énergies propres sont :

$$E_\upsilon = \left(\upsilon + \tfrac{1}{2}\right)h\nu, \qquad \nu = \hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

le rapport α/β prend la valeur simplifiée suivante :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{2}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{k}}E = \frac{2}{\hbar}\sqrt{\frac{\mu}{k}}\left(\upsilon + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\upsilon + 1$$

La substitution dans l'équation différentielle donne :

$$\frac{d^2\Psi_\upsilon}{d\xi^2} + (2\upsilon + 1 - \xi^2)\,\Psi_v = 0$$

L'équation aux valeurs propres correspondant s'écrit :

$$\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right)\Psi_v = (2\upsilon + 1)\Psi_v$$

On voit que l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique exprimé avec la variable ξ sans dimension prend une expression très simplifiée :

$$\widehat{H} = -\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2$$

Les valeurs propres associées à $\hat{H}$ sont simplement :

$$\varepsilon_\upsilon = 2\upsilon + 1$$

3°- Les solutions de l'équation de Schrödinger à rechercher sont de la forme :

$$\Psi_\upsilon(\xi) = H_\upsilon(\xi)\, e^{-\xi^2/2}, \qquad H_\upsilon(\xi) = \sum_\upsilon^\infty a_\upsilon \xi^\upsilon$$

(a) Les deux premières dérivées de $\Psi_\upsilon(\xi)$ sont :

$$\frac{d\Psi_\upsilon}{d\xi} = (H'_\upsilon - \xi H_\upsilon)\, e^{-\xi^2/2} \qquad \text{et} \qquad \frac{d^2\Psi_\upsilon}{d\xi^2} = \left[H''_\upsilon - 2\xi H'_\upsilon + (\xi^2 - 1)\right] e^{-\xi^2/2}$$

Après substitution dans l'équation sans dimension, on obtient l'équation différentielle que doivent vérifier les polynômes d'Hermite :

$$H''_\upsilon - 2\xi H'_\upsilon + 2\upsilon H_\upsilon = 0$$

(b) En partant de la dérivée première de H_υ :

$$H'_\upsilon = 2\upsilon H_{\upsilon-1}$$

la dérivée seconde s'écrit :

$$H''_\upsilon = 2\upsilon H'_{\upsilon-1} = 2\upsilon(2\upsilon H_{\upsilon-2}) = 4\upsilon^2 H_{\upsilon-2}$$

La substitution dans l'équation différentielle donne la relation de récurrence recherchée :

$$4\upsilon^2 H_{\upsilon-2} - 2\xi(2\upsilon H_{\upsilon-1}) + 2\upsilon H_\upsilon = 0 \qquad \Rightarrow \qquad H_\upsilon = 2\xi H_{\upsilon-1} - 2\upsilon H_{\upsilon-2}$$

(c) Connaissant $H_0 = 1$ et $H_1 = 2\xi$, on détermine les polynômes associés à $\upsilon = 1,\ 2$ et 3 à partir de la relation de récurrence :

$$H_2 = 2\xi H_1 - 2H_0 \qquad \Rightarrow \qquad H_2 = 4\xi^2 - 2$$

$$H_3 = 2\xi H_2 - 4H_1 \qquad \Rightarrow \qquad H_3 = 8\xi^3 - 12\xi$$

Les fonctions d'onde des quatre premiers états quantiques de l'oscillateur harmonique s'écrivent :

$\upsilon = 0$	$H_0 = 1$	$\Psi_0(\xi) = e^{-\xi^2/2}$
$\upsilon = 1$	$H_1 = 2\xi$	$\Psi_1(\xi) = 2\xi e^{-\xi^2/2}$
$\upsilon = 2$	$H_2 = 4\xi^2 - 2$	$\Psi_2(\xi) = (4\xi^2 - 2)e^{-\xi^2/2}$
$\upsilon = 3$	$H_3 = 8\xi^3 - 12\xi$	$\Psi_3(\xi) = (8\xi^3 - 12\xi)e^{-\xi^2/2}$

On doit ramener ces expressions à la variable d'origine $x = (\beta)^{-\frac{1}{2}}\xi$:

$$\Psi_0(x) = e^{-\beta x^2/2}$$

$$\Psi_1(x) = 2\sqrt{\beta}\, x\, e^{-\beta x^2/2}$$

$$\Psi_2(x) = (4\beta x^2 - 2)e^{-\beta x^2/2}$$

$$\Psi_3(x) = \left(8\beta^{\frac{3}{2}} x^3 - 12\beta^{\frac{1}{2}} x\right) e^{-\beta x^2/2}$$

Notons que ces fonctions d'onde sont données sans le facteur de normalisation. On voit que ces fonctions sont alternativement paires et impaires :

$\Psi_0(x)$	pair
$\Psi_1(x)$	impair
$\Psi_2(x)$	pair
$\Psi_3(x)$	impair

La parité suit donc le nombre quantique de vibration, c'est-à-dire $(-1)^{\upsilon}$.

Du point de vue forme, on voit que les fonctions d'onde forment deux séries : série paire (Ψ_{2n}) et série impaire (Ψ_{2n+1}) possédant respectivement des polynômes du même degré (2n et 2n+1) :

$$\Psi_{2n}(x) = (a_{2n}x^{2n} + a_{2n-2}x^{2n-2} + \cdots + a_0)\, e^{-\beta x^2/2} \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

$$\Psi_{2n+1}(x) = (a_{2n+1}x^{2n+1} + a_{2n-1}x^{2n-1} + \cdots + a_1 x)\, e^{-\beta x^2/2} \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

et le plus haut degré du polynôme correspond au nombre quantique υ de l'état.

4°- Soit la fonction d'onde décrivant un état quantique de l'oscillateur harmonique:

$$\Psi(\xi) = (4\xi^4 - 12\xi^2 + 3)\, e^{-\xi^2/2}$$

C'est une fonction paire de plus haut degré quatre, donc $\upsilon = 4$. Pour confirmer ce résultat, on agit l'hamiltonien sur cette fonction pour résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2\right)\Psi_\upsilon = (2\upsilon + 1)\Psi_\upsilon$$

$$\frac{d\Psi}{d\xi} = (-4\xi^5 + 28\xi^3 - 27\xi)e^{-\xi^2/2} \qquad \frac{d^2\Psi}{d\xi^2} = (4\xi^6 - 48\xi^4 + 111\xi^2 - 27)e^{-\xi^2/2}$$

En substituant dans le premier membre de l'équation, on obtient :

$$\begin{aligned} -\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + \xi^2\Psi &= (-4\xi^6 + 48\xi^4 - 111\xi^2 + 27)e^{-\xi^2/2} + \xi^2(4\xi^4 - 12\xi^2 + 3)\, e^{-\xi^2/2} \\ &= (36\xi^4 - 108\xi^2 + 27)e^{-\xi^2/2} \\ &= 9(4\xi^4 - 12\xi^2 + 3)e^{-\xi^2/2} \\ &= 9\Psi \end{aligned}$$

La valeur propre associée est :

$$2\upsilon + 1 = 9 \qquad \Rightarrow \qquad \upsilon = 4$$

5°- Applications :

(a) L'énergie des niveaux de vibration de la molécule HCl s'obtient à partir :

$$E_\upsilon = \left(\upsilon + \tfrac{1}{2}\right)h\nu = \left(\upsilon + \tfrac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}, \qquad k = 469\ \text{N/m}$$

La masse réduite en uma (unité de masse atomique) est :

$$\mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1.008 \times 35.453}{1.008 + 35.453} = 0.9801\ \text{uma}$$

Comme dans un atome gramme il y N_a atomes réels, on doit diviser μ par le nombre d'Avogadro N_a. On convertit ensuite la masse obtenue en Kg :

$$\mu = \frac{0.9801}{6.0231\ 10^{23}}10^{-3} = 1.6272\ 10^{-27}\ \text{kg}$$

D'où :

$$E_\upsilon = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)\frac{6.6262\ 10^{-34}}{2\times 3.1416}\sqrt{\frac{480}{1.6272\ 10^{-27}}}$$

soit :

$$E_\upsilon = 2.8639\ 10^{-20}(2\upsilon + 1) \quad \text{en J}$$

Les valeurs des énergies des niveaux $\upsilon = 0$ et $\upsilon = 1$ sont :

$$E_0 = 2.8639\ 10^{-20}\ \text{J}, \qquad E_1 = 8.5916\ 10^{-20}\ \text{J}$$

La fréquence du photon qui doit être absorbée au cours de la transition $\upsilon = 0 \rightarrow \upsilon = 1$ est :

$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{5.7277\ 10^{-20}}{6.6262\ 10^{-34}} = 8.6440\ 10^{13}\ \text{s}^{-1}\ (\text{ou Hz})$$

Remarquons que cette même fréquence peut aussi être calculée à partir de la relation de Hook :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Soit :

$$\nu = \frac{1}{2\times 3.1416}\sqrt{\frac{469}{1.6272\ 10^{-27}}} = 8.6440\ 10^{13}\ \text{s}^{-1}$$

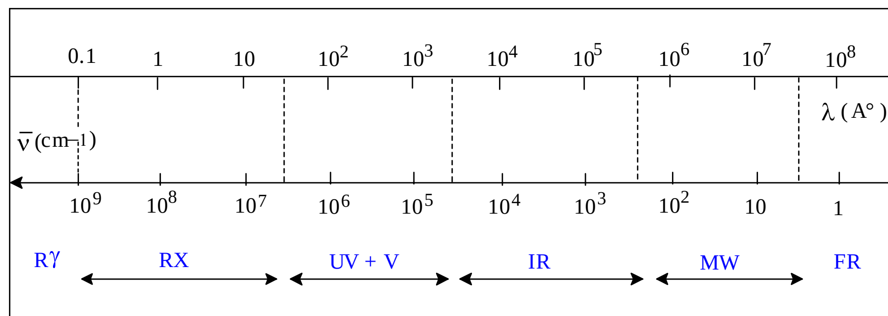
Le nombre d'onde est :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{8.6440\ 10^{13}}{2.9979\ 10^{8}} = 288335\ \text{m}^{-1} \quad \rightarrow \quad \bar{\nu} = 2883\ \text{cm}^{-1}$$

La longueur d'onde (1Å = 10^{-10} m , 1nm = 10^{-9}m) est :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{2.9979\ 10^{8}}{8.6440\ 10^{13}} = 0.3468\ 10^{-5}\ \text{m}^{-1} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \lambda = 34680\ \text{A°} \\ \lambda = 3468\ \text{nm} \end{cases}$$

Le nombre d'onde ($\bar{\nu} = 2883\ \text{cm}^{-1}$) et la longueur d'onde ($\lambda = 34680\ \text{A°}$) appartient à la région infrarouge du spectre électromagnétique. Rappelons que le spectre électromagnétique se subdivise en six importantes régions comme suit :



Rγ : rayons gama *RX : rayons X* *UV + V : ultraviolet + visible*
IR : infrarouge *MW : microonde* *FR : fréquences radio*

Le domaine infrarouge se situe entre 2x10⁴ Å et 5 x 10⁵ Å en longueur d'onde ou entre 200 cm⁻¹ et 5000 cm⁻¹ en nombre d'onde.

(b) Calcul des constantes de force des deux isotopes HCl et DCL :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \rightarrow \quad k = 4\pi^2 c^2 \mu \bar{\nu}^2$$

Pour cela on peut utiliser le système CGS :

$$\begin{cases} \bar{\nu}_{HCl} = 2883\,\text{cm}^{-1} \\ \mu_{HCl} = 1.6272\ 10^{-24}\ \text{g} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \bar{\nu}_{DCl} = 2068\,\text{cm}^{-1} \\ \mu_{DCl} = 3.1626\ 10^{-24}\ \text{g} \end{cases}$$

D'où :

$$k_{HCl} = 479871\,\text{dyn/cm} = 479.9\,\text{N/m}$$
$$k_{DCl} = 479887\,\text{dyn/cm} = 479.9\,\text{N/m}$$

On voit que $k_{HCl} = k_{DCl}$, c'est un résultat général. Une constante de force qui décrit la force da la liaison ne dépend que de la nature de la liaison chimique, elle est indépendante des masses. Une constante de force décrit la force da la liaison, plus k est grand plus la liaison est forte. Ainsi, deux isotopes possèdent des fréquences différentes à causes des masses différentes. Le rapport isotopique donne :

$$\begin{cases} \bar{\nu}_{HCl} = \dfrac{h}{2\pi c}\sqrt{\dfrac{k}{\mu_{HCl}}} \\ \bar{\nu}_{DCl} = \dfrac{h}{2\pi c}\sqrt{\dfrac{k}{\mu_{DCl}}} \end{cases} \quad \rightarrow \quad \frac{\bar{\nu}_{DCl}}{\bar{\nu}_{HCl}} = \sqrt{\frac{\mu_{HCl}}{\mu_{DCl}}}$$

avec

$$\frac{\mu_{HCl}}{\mu_{DCl}} = \frac{m_H}{m_D}\,\frac{m_D + m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1 + (m_{Cl}/m_D)}{1 + (m_{Cl}/m_H)}$$

Comme $\mu_{DCl} > \mu_{HCl}$, la substitution isotopique provoque un déplacement du nombre d'onde vers une valeur plus petite $\bar{\nu}_{DCl} < \bar{\nu}_{HCl}$.

(c) La molécule CN et son ion CN+ possèdent la même masse (toute la masse d'une espèce moléculaire est concentrée dans son noyau) :

$$\mu = \frac{m_C m_N}{m_C + m_N} = \frac{12.011 \times 14.007}{12.011 + 14.007} = 6.4662\ \text{uma} = 1.07357\ 10^{-23}\ \text{g}$$

D'où :

$$k = 4\pi^2 c^2 \mu \bar{\nu}^2 = 0.3808\,\bar{\nu}^2 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} k_{CN} = 1630114\,\text{dyn/cm} = 1630\ \ \text{N/m} \\ k_{CN^+} = 950629\,\text{dyn/cm} = 950\ \ \text{N/m} \end{cases}$$

Comme $k_{CN} > k_{CN^+}$, cela veut dire que la liaison chimique de CN est plus forte que celle de CN^+ car la structure électronique des deux systèmes est différente. Le calcul de l'ordre de liaison confirme ce résultat :

$$OL = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

En effet, les configurations électroniques des deux systèmes donnent :

$$CN\ :\ (1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(5\sigma)^1 \quad \rightarrow \quad OL = \frac{1}{2}(9-4) = 2.5$$
$$CN^+\ :\ (1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4 \quad \rightarrow \quad OL = \frac{1}{2}(8-4) = 2$$

Ainsi $OL(CN) > OL(CN^+)$ est en accord avec $k_{CN} > k_{CN^+}$: plus la liaison est forte plus sa constante de force est grande.

Problème III – Représentation matricielle de l'opérateur position :
Soit $\Psi_a(x)$, $\Psi_b(x)$ et $\Psi_c(x)$ trois états quantiques de l'oscillateur harmonique :

$$\Psi_a(x)=\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\beta x^2/2} \qquad \Psi_b(x)=\left(\frac{4\beta^3}{\pi}\right)^{1/4} x\, e^{-\beta x^2/2} \qquad \Psi_c(x)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/4}(2\beta x^2-1)e^{-\beta x^2/2}$$

1°- Une fonction d'onde de l'oscillateur harmonique est généralement de la forme :

$$\Psi_\upsilon(x)=N_\upsilon H_\upsilon\left(\sqrt{\beta}x\right)e^{-\beta x^2/2}$$

où $H_\upsilon\left(\sqrt{\beta}x\right)$ est le polynôme d'Hermite de degré υ en x. Ainsi, pour $\Psi_a(x)$ ce polynôme est une constante donc $\upsilon=0$, pour $\Psi_b(x)$ il est de degré 1 en x donc $\upsilon=1$ et pour $\Psi_c(x)$ il est de degré 3 en x donc $\upsilon=2$. Les énergies propres $E_\upsilon = \left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)h\nu$ associées sont :

$$\Psi_a(x) \quad \upsilon=0 \quad \rightarrow \quad E_0 = \tfrac{1}{2}h\nu$$
$$\Psi_b(x) \quad \upsilon=1 \quad \rightarrow \quad E_1 = \tfrac{3}{2}h\nu$$
$$\Psi_c(x) \quad \upsilon=2 \quad \rightarrow \quad E_2 = \tfrac{5}{2}h\nu$$

2°- (a) L'opérateur $\hat{x}=x$ dans la base (Ψ_a,Ψ_b,Ψ_c) est représenté par la matrice suivante :

$$(x)=\begin{pmatrix} x_{aa} & x_{ab} & x_{ac} \\ x_{ba} & x_{bb} & x_{bc} \\ x_{ca} & x_{cb} & x_{cc} \end{pmatrix}$$

(b) La matrice est symétrique $x_{ij}=x_{ji}$, car l'opérateur $\hat{x}=x$ est hermitique et les fonctions d'onde Ψ_a,Ψ_b et Ψ_c sont réels. En effet :

$$x_{ij} = \langle\Psi_i|x|\Psi_j\rangle = \int\Psi_i^* x\Psi_j dx = \int\Psi_i\, x\Psi_j dx = \int\Psi_j\, x\Psi_i dx = \langle\Psi_j|x|\Psi_i\rangle = x_{ji}$$

Il suffit donc de ne calculer que six éléments au lieu de neuf :

$$(x)=\begin{pmatrix} x_{aa} & x_{ab} & x_{ac} \\ & x_{bb} & x_{bc} \\ & & x_{cc} \end{pmatrix}$$

On utilise la propriété de parité pour prévoir les termes nuls et non nuls. En effet, on a :

$$\hat{x}=x : \text{ impair} \qquad \begin{cases} \Psi_a : & \text{pair} \\ \Psi_b : & \text{impair} \\ \Psi_c : & \text{pair} \end{cases}$$

D'où :

$$x_{aa} = \langle\Psi_a|x|\Psi_a\rangle \rightarrow \Psi_a\, x\, \Psi_a \text{ impair} \rightarrow x_{aa} = 0$$
$$x_{ab} = \langle\Psi_a|x|\Psi_b\rangle \rightarrow \Psi_a\, x\, \Psi_b \text{ pair} \rightarrow x_{ab} \neq 0$$
$$x_{ac} = \langle\Psi_a|x|\Psi_c\rangle \rightarrow \Psi_a\, x\, \Psi_c \text{ impair} \rightarrow x_{ac} = 0$$
$$x_{bb} = \langle\Psi_b|x|\Psi_b\rangle \rightarrow \Psi_b\, x\, \Psi_b \text{ impair} \rightarrow x_{bb} = 0$$
$$x_{bc} = \langle\Psi_b|x|\Psi_c\rangle \rightarrow \Psi_b\, x\, \Psi_c \text{ pair} \rightarrow x_{bc} \neq 0$$
$$x_{cc} = \langle\Psi_c|x|\Psi_c\rangle \rightarrow \Psi_c\, x\, \Psi_c \text{ impair} \rightarrow x_{cc} = 0$$

Ces considérations préalables de symétrie permettent donc de simplifier grandement le calcul matriciel :

$$(x) = \begin{pmatrix} 0 & x_{ab} & 0 \\ x_{ab} & 0 & x_{bc} \\ 0 & x_{bc} & 0 \end{pmatrix}$$

Au lieu de calculer au départ 9 éléments, on ne calculera que 2 éléments x_{ab} et x_{bc} :

$$x_{ab} = \langle \Psi_a | x | \Psi_b \rangle = \beta\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = 2\beta\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

$$x_{bc} = \langle \Psi_b | x | \Psi_c \rangle = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\left[2\beta\int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx - \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx\right]$$

$$= \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\left[4\beta\int_0^{+\infty} x^4 e^{-\beta x^2} dx - 2\int_0^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx\right] = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\left[4\beta\frac{3}{2^3}\sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}} - 2\frac{1}{2^2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}\right] = \frac{1}{\sqrt{\beta}}$$

D'où la matrice représentative de l'opérateur position dans la base des trois premiers états propres de l'oscillateur harmonique :

$$(x) = \frac{1}{\sqrt{\beta}}\begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

(c) Pour déterminer les valeurs propres de (x), on calcule le déterminant caractéristique associé :

$$|x - \lambda I| = \frac{1}{\sqrt{\beta}}\begin{vmatrix} -\lambda & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda\left(\frac{3}{2} - \lambda^2\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \lambda = 0 \\ \lambda = -\sqrt{3/2} \\ \lambda = +\sqrt{3/2} \end{cases}$$

Les fonctions propres s'obtiennent :

$$\begin{pmatrix} -\lambda & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_a \\ c_b \\ c_c \end{pmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} -\lambda c_a + \frac{1}{\sqrt{2}} c_b = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} c_a - \lambda c_b + c_c = 0 \\ c_b - \lambda c_c = 0 \end{cases}$$

D'où les solutions normées :

$$\lambda = 0 \quad \Rightarrow \quad \Psi = \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_a - \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_c$$

$$\lambda = \pm\sqrt{3/2} \quad \Rightarrow \quad \Psi = 0$$

On voit que pour les deux valeurs propres $\lambda = \pm\sqrt{3/2}$, la fonction d'onde est nulle, ce qui veut dire que la probabilité de leur mesure est nulle. Ainsi, la seule valeur de la position moyenne réellement observable correspond à $\lambda = 0$ c'est-à-dire $\langle x \rangle = 0$. L'état quantique correspondant est :

$$\Psi = c_a\Psi_a + c_c\Psi_c = \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_a - \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_c$$

qui est en fait un mélange des deux états pairs : $\Psi_a(x)$ fondamental ($\upsilon = 0$) et $\Psi_c(x)$ excité ($\upsilon = 2$). Le poids de participation de chaque composante est :

$|c_a|^2 = \frac{2}{3}x100 \cong 67\%$: état fondamental $\Psi_a(x)$ participe avec un poids de 67%

$|c_b|^2 = 100 - |c_b|^2 \cong 33\%$: état excité $\Psi_c(x)$ participe avec un poids de 33%

3°- On suppose qu'une particule se trouve strictement dans l'état $\Psi_b(x)$.

(a) La position moyenne $\langle x \rangle$ de la particule dans cet état n'est autre que l'élément diagonale x_{bb} de la matrice (x) :

$$\langle x \rangle = x_{bb} = 0$$

(b) Pour déterminer les points nodaux (densités nulles) et les positions les plus probables (densités maximales) associés à l'état $\Psi_b(x)$, on doit calculer la dérivée première de la densité de probabilité :

$$D(x) = |\Psi_b(x)|^2 = 2\beta\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} x^2\, e^{-\beta x^2}$$

$$\frac{\partial D}{\partial x} = 2\beta\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2}\left[2x - 2\beta x^3\right]e^{-\beta x^2} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{cases} x = 0 \\ x = -1/\sqrt{\beta} \\ x = +1/\sqrt{\beta} \end{cases}$$

On obtient alors trois extrema (minima, maxima) aux quels correspondent les densités de probabilité suivantes :

$$\begin{cases} D(0) = 0 \\ D(-1/\sqrt{\beta}) = (\beta/\pi)^{\frac{1}{2}}\, 2e^{-1} = 0.21\sqrt{\beta} \\ D(+1/\sqrt{\beta}) = (\beta/\pi)^{\frac{1}{2}}\, 2e^{-1} = 0.21\sqrt{\beta} \end{cases}$$

Ainsi, on trouve un seul point nodal à la position x = 0 et deux points de maximum de densité aux positions $x = -1/\sqrt{\beta}$ et $x = +1/\sqrt{\beta}$ dites postions les plus probables.

Problème IV – Théorème du viriel :

Soit $\hat{H}$ l'hamiltonien d'un système à une dimension $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x)$ avec $V(x) = \lambda x^n$.

1°- (a) Calcul du commutateur $[\hat{H},\, x\hat{p}_x]$:

$$[\hat{H},\, x\hat{p}_x] = \left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x),\, x\hat{p}_x\right] = \frac{1}{2m}[\hat{p}_x^2,\, x\hat{p}_x] + [V(x),\, x\hat{p}_x]$$

$$= \frac{1}{2m}[\hat{p}_x^2,\, \hat{p}_x]x + \frac{\hat{p}_x}{2m}[\hat{p}_x^2,\, x] + [V(x),\, \hat{p}_x]x + \hat{p}_x[V(x), x]$$

$$= \frac{\hat{p}_x}{2m}[\hat{p}_x^2,\, x] + [V(x),\, \hat{p}_x]x$$

$$= \frac{\hat{p}_x}{2m}\left(2\frac{\hbar}{i}\hat{p}\right) - \left(\frac{\hbar}{i}\frac{dV(x)}{dx}\right)x$$

D'où :

$$[\hat{H},\, x\hat{p}_x] = \frac{\hbar}{i}\left(2\hat{T} - x\frac{\partial V}{\partial x}\right)$$

(b) Valeur moyenne de $[\hat{H},\, x\hat{p}_x]$:

$$\langle\, [\hat{H}, x\hat{p}_x]\, \rangle = \langle \Psi |\, [\hat{H}, x\hat{p}_x]\, | \Psi \rangle = \frac{\hbar}{i}\langle \Psi |\, 2\hat{T} - x\frac{\partial V}{\partial x}\, | \Psi \rangle = \frac{\hbar}{i}\left[2\langle \Psi |\, \hat{T}\, | \Psi \rangle - \langle \Psi |\, x\frac{\partial V}{\partial x}\, | \Psi \rangle\right]$$

D'où :

$$\langle\, [\hat{H}, x\hat{p}_x]\, \rangle = \frac{\hbar}{i}\left(2\langle T \rangle - \left\langle x\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle\right)$$

Par ailleurs, la relation de Heisenberg nous enseigne que (*voir TD*) :

$$\frac{d\langle xp_x\rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left\langle [x\hat{p}_x, \hat{H}]\right\rangle$$

D'où :

$$\frac{d\langle xp_x\rangle}{dt} = 2\langle T\rangle - \left\langle x\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle$$

Pour un état stationnaire, ou encore pour n'importe quel état propre de $\hat{H}$, la valeur moyenne $\langle xp_x\rangle$ est indépendante du temps. D'où l'expression générale du théorème du viriel :

$$2\langle T\rangle - \left\langle x\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad 2\langle T\rangle = \left\langle x\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle$$

(c) Dans le cas d'un champ de potentiel $V(x) = \lambda x^n$, on a $\frac{\partial V}{\partial x} = n\lambda x^{n-1}$ et la relation du viriel devient :

$$2\langle T\rangle = n\langle V\rangle$$

Une telle relation décrit l'équilibre entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle d'un système dans un état stationnaire Ψ (fonction propre de l'hamiltonien $\hat{H}$). Autrement dit, la condition $2\langle T\rangle = n\langle V\rangle$ n'est vérifiée que si Ψ est solution exacte du problème.

(d) Pour l'oscillateur harmonique, l'énergie potentielle est une fonction homogène de degré $n = 2$ en x (x étant le déplacement de la masse m) :

$$V(x) = \tfrac{1}{2}kx^2 \qquad \Rightarrow \qquad \langle T\rangle = \langle V\rangle$$

Ainsi, le théorème du viriel pour un champ de potentiel harmonique indique que les énergies cinétique et potentielle moyennes son égales. Dans ce cas, l'énergie totale $\langle E\rangle = \langle T\rangle + \langle V\rangle$ n'est autre que le double de l'énergie cinétique ou de l'énergie potentielle :

$$\langle E\rangle = 2\langle T\rangle \qquad \text{ou} \qquad \langle E\rangle = 2\langle V\rangle$$

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie potentielle est de degré $n = -1$ en r (r la distance séparant l'électron du noyau) :

$$V(x) = -\frac{e^2}{r} \qquad \Rightarrow \qquad 2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$$

Dans ce cas l'énergie totale moyenne est :

$$\langle E\rangle = -2\langle T\rangle \qquad \text{ou} \qquad \langle E\rangle = \frac{1}{2}\langle V\rangle$$

4°- (a) La forme de la fonction d'onde exacte de l'état fondamental 1s de l'atome d'hydrogène (exprimée en u.a) est :

$$\Psi_{1s} = (1/\pi)^{1/2} e^{-r}$$

L'application du théorème du viriel à cette fonction d'onde stationnaire est rigoureuse, elle donne $2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$.

(b) Dans le cas de l'utilisation d'une fonction approchée, telle que la fonction gaussienne :

$$\Psi_{1s} = (2\alpha/\pi)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

on doit rechercher séparément les valeurs moyennes cinétique $\langle T\rangle$ et potentielle $\langle V\rangle$:

$$\langle T\rangle = \langle \Psi_{1s}|\hat{T}|\Psi_{1s}\rangle = \int \Psi_{1s}^* \hat{T}\,\Psi_{1s} d\tau, \qquad \langle V\rangle = \langle \Psi_{1s}|V(r)|\Psi_{1s}\rangle = \int \Psi_{1s}^* V(r)\Psi_{1s} d\tau$$

avec :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta, \qquad V(r) = -\frac{e^2}{r}, \qquad \Delta = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}, \qquad d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

En utilisant le système des unités atomiques ($\hbar = 1,\ m_e = 1,\ e = 1$), on aura :

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\Delta, \qquad V(r) = -\frac{1}{r}$$

Calcul de l'énergie cinétique moyenne :

$$\hat{T}\Psi_{1s} = -\frac{1}{2}\Delta\Psi_{1s} = -\frac{1}{2}\left(\frac{d^2\Psi_{1s}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\Psi_{1s}}{dr}\right)$$

avec :

$$\begin{cases} \dfrac{d\Psi_{1s}}{dr} = -2\alpha r \Psi_{1s} \\ \dfrac{d^2\Psi_{1s}}{dr^2} = -2\alpha(1 - 2\alpha r^2)\Psi_{1s} \end{cases} \qquad \rightarrow \qquad \hat{T}\Psi_{1s} = (3\alpha - 2\alpha^2 r^2)\Psi_{1s}$$

il vient :

$$\langle T\rangle = \langle \Psi_{1s}|3\alpha - 2\alpha^2 r^2|\Psi_{1s}\rangle = 3\alpha\langle \Psi_{1s}|\Psi_{1s}\rangle - 2\alpha^2\langle \Psi_{1s}|r^2|\Psi_{1s}\rangle = 3\alpha - 2\alpha^2\langle \Psi_{1s}|r^2|\Psi_{1s}\rangle$$

avec :

$$\langle \Psi_{1s}|r^2|\Psi_{1s}\rangle = \int \Psi_{1s}^* r^2 \Psi_{1s} d\tau = \iiint \Psi_{1s}^* r^2 \Psi_{1s} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi = \int_0^\infty r^4 \Psi_{1s}^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= 4\pi\int_0^\infty r^4 \Psi_{1s}^2 dr = 4\pi\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty r^4 e^{-2\alpha r^2} dr = 4\pi\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{(2\alpha)^5}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3}{4\alpha}$$

D'où :

$$\langle T\rangle = 3\alpha - 2\alpha^2\left(\frac{3}{4\alpha}\right) \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{\langle T\rangle = \frac{3}{2}\alpha}$$

Calcul de l'énergie potentielle moyenne :

$$\langle V\rangle = \langle \Psi_{1s}|V(r)|\Psi_{1s}\rangle = -\langle \Psi_{1s}|\frac{1}{r}|\Psi_{1s}\rangle = -\int \frac{\Psi_{1s}^2}{r} d\tau = -\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \iiint \frac{e^{-2\alpha r^2}}{r} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

$$= -\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi\int_0^\infty r e^{-2\alpha r^2} dr = -\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \frac{1}{2(2\alpha)}$$

$$\boxed{\langle V\rangle = -\left(\frac{8\alpha}{\pi}\right)^{1/2}}$$

Le théorème du viriel nous enseigne, dans le cas d'un champ coulombien, que $2\langle T\rangle = -\langle V\rangle$.
Le paramètre α qui doit satisfaire cette égalité est :

$$\frac{3}{2}\alpha = \left(\frac{8\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \qquad \Rightarrow \qquad \alpha = \frac{8}{9\pi} = 0.2829$$

L'énergie de l'atome d'hydrogène $E = \langle T\rangle + \langle V\rangle$ pour cette valeur de α est :

$$E = \frac{3}{2}\alpha - \left(\frac{8\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \qquad \Rightarrow \qquad E = -\frac{4}{3\pi} = -0.4244 \text{ hartree}$$

On obtient une énergie (-0.4244 hartree) plus haute que la valeur exacte (-0.5 hartree) de 0.0756 u.a, c'est-à-dire de 2.06 eV (1 hartree = 27.211 eV). Ce résultat est attendu puisque la fonction d'onde Ψ_{1s} utilisée n'est pas une fonction d'onde exacte pour l'état fondamental de l'atome d'hydrogène :

$$\Psi_{1s}(\text{exact}) = 0.564\ e^{-r}, \qquad \Psi_{1s}(\text{appro.}) = 0.276\ e^{-0.283 r^2}$$

(d) La méthode des variations consiste à minimiser l'énergie par rapport au paramètre α inconnu :

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0 \qquad \text{avec} \qquad E = \frac{3}{2}\alpha - \left(\frac{8\alpha}{\pi}\right)^{1/2}$$

il vient :

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{3}{2} - \left(\frac{2}{\pi\alpha}\right) = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \alpha = \frac{8}{9\pi}$$

On obtient une valeur quasiment identique à celle prévue par le théorème du viriel. Les deux démarchent sont valables pour rechercher les solutions approchées.